Paris, 1914

LANE
MEDICAL
SEAL OF THE LELAND STANFORD JUNIOR UNIVERSITY
SEMPER VIRENS
1885
LIBRARY

LANE LIBRARY. STANFORD UNIVERSITY

THESES

PRÉSENTÉES A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Paris, 1914

Série A 739

N° D'ORDRE
(1535)

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES NATURELLES

PAR

ALBERT RANC

1re THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ACTIONS PHYSIOLOGIQUES DE LA LUMIÈRE. ACTION DES RAYONS ULTRA-VIOLETS SUR LES HYDRATES DE CARBONE.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 3 mars 1914, devant la Commission d'Examen

Président : M. DASTRE

Examinateurs { MM. MICHEL
MOLLIARD.

PARIS
ALFRED LECLERC, ÉDITEUR
19, RUE MONSIEUR-LE-PRINCE

1914

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen . . . . . P. APPELL, *Professeur* Mécanique analytique et Mécanique celeste.

Doyen honoraire . . G. DARBOUX — Géométrie supérieure,

Professeurs honoraires . . . . . Ch. WOLF.
J. RIBAN.

Professeurs

LIPPMANN	Physique.
BOUTY.	Physique.
BOUSSINESQ	Physique mathém. et calcul des probabilités
PICARD	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
Y. DELAGE.	Zoologie, anatomie, physiologie comparée.
Gaston BONNIER . .	Botanique.
DASTRE	Physiologie.
KŒNIGS	Mécanique physique et expérimentale.
VÉLAIN	Géographie physique.
GOURSAT.	Calcul différentiel et calcul intégral.
HALLER	Chimie organique.
JOANNIS	Chimie (Enseignement P. C. N.)
JANET	Physique.
WALLERANT	Minéralogie.
ANDOYER	Astronomie.
PAINLEVÉ	Mécanique rationnelle.
HAUG	Géologie.
HOUSSAY.	Zoologie.
H. LE CHATELIER. .	Chimie.
Gabriel BERTRAND .	Chimie biologique.
Mme P. CURIE . . .	Physique générale.
CAULLERY	Zoologie (évolution des êtres organisés).
C. CHABRIÉ	Chimie appliquée.
G. URBAIN	Chimie.
Emile BOREL . . .	Théorie des fonctions.
MARCHIS.	Aviation.
Jean PERRIN. . . .	Chimie physique.
G. PRUVOT.	Zoologie, anatomie, physiologie comparée.
MATRUCHOT	Botanique.
ABRAHAM	Physique.
CARTAN	Calcul différentiel et calcul intégral.
Cl. GUICHARD . . .	Mathématiques générales.
MOLLIARD	Physiologie végétale.
N.	Application de l'analyse à la géométrie.
N.	Histologie.

Professeurs adjoints

PUISEUX.	Mécanique et astronomie.
LEDUC	Physique.
MICHEL	Minéralogie.
HÉROUARD.	Zoologie.
Léon BERTRAND . .	Géologie.
Rémy PERRIER. . .	Zoologie (Enseignement P. C. N.)
COTTON	Physique.
LESPIEAU	Chimie.
GENTIL	Pétrographie.
SAGNAC	Physique (Enseignement P. C. N.)
PEREZ.	Zoologie (évolution des êtres organisés).

Secrétaire . . . . D. TOMBECK.

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A MA MÈRE

Témoignage de reconnaissance et de filiale affection.

A MONSIEUR DASTRE

MEMBRE DE L'INSTITUT DE FRANCE

Hommage respectueux.

INTRODUCTION

L'objet du présent travail est d'apporter une contribution à l'étude des actions physiologiques de la lumière en exposant les résultats de nos expériences sur l'action des rayons ultra-violets sur les hydrates de carbone.

Depuis les temps les plus reculés il est admis que l'énergie solaire, lumière ou chaleur, est nécessaire à la vie. Les philosophes et les historiens nous ont donné à ce propos des indications certaines, tirées de l'analyse des religions primitives et des œuvres multiples des écrivains et des poètes. Cette idée s'est précisée de nos jours. Les notions de la physiologie moderne nous apprennent que la matière vivante se forme aux dépens du milieu minéral ambiant. Les éléments de l'eau, de l'acide carbonique de l'ammoniaque, etc. etc., sont assimilés et transformés par réduction en matières organiques complexes : les protéiques, les hydrates de carbone, les graisses. Par une réaction inverse de décomposition par un processus d'oxydation de ces substances organiques, les mêmes éléments sont rendus au milieu extérieur après avoir ainsi parcouru un cycle déterminé de transformations chimiques soumises à la loi de la conservation de la matière. Comme toutes les réactions chimiques, les mutations de

la matière pendant ce cycle sont accompagnées de mutations d'énergie parfaitement réglées. « Dans la machine animale, a écrit Dastre (1), la série des mutations organiques s'y déroule toujours dans une direction fatale, de l'énergie chimique qui est le *primum movens* de l'activité vitale à l'énergie thermique, à la chaleur, qui est un *excretum* faisant retour au monde physique ».

Cette énergie chimique qui se trouve ainsi au début de l'acte vital est empruntée au monde extérieur. Le pouvoir de produire des matières organiques à partir des substances minérales et, si on veut employer le langage énergétique, la propriété d'accumuler de l'énergie sous forme d'énergie chimique potentielle appartient à la plante verte. La synthèse végétale est l'origine de l'énergie nécessaire au fonctionnement des êtres vivants. Elle est le point de départ d'un courant énergétique qui, réglé par la loi de la conservation de l'énergie traversera ce qu'on peut appeler le monde vivant en donnant à cette expression son sens le plus général. L'énergie nécessaire à l'accomplissement du travail chlorophyllien, point de départ de toute l'activité vitale, est fournie par la radiation solaire.

On sait relativement peu de chose sur le mécanisme de la fonction chlorophyllienne des plantes et cependant sa découverte précéda celle de l'oxygène. En 1771 Priestley montra que les feuilles vertes absorbaient *l'air fixe*

(1) Chaleur animale et bioénergétique J. Lefebre. Préface de Dastre. Masson, éditeur

c'est-à-dire l'acide carbonique. Quelques années plus tard entre 1779 et 1800, Ingenhousz montra l'importance du rôle de la lumière dans l'accomplissement de cette fonction. Son étude fut continuée par la suite. Des recherches nombreuses et diverses ont été entreprises pour découvrir l'intimité de cet important phénomène et elles ont été le point d'appui de théories fécondes. Comme l'a fait très justement remarquer J. Duclaux (1), c'est en voulant vérifier une de ces théories, la théorie formolique de Baeyer, que Emile Fischer a été amené à élaborer sa fructueuse méthode de synthèse des sucres Aujourd'hui, on considère que l'énergie utilisée par l'économie animale est fournie par les végétaux à chlorophylle et qu'ainsi le maintien de la vie à la surface du globe dépend de l'action de la lumière. C'est une réaction photochimique qui est à la base du métabolisme des opérations vitales. Les clairs enseignements de la bioénergitique ont permis les liaisons réciproques de tous les phénomènes de la vie dont le premier est celui qui, suivant la jolie expression de R. Mayer : « permet de saisir au vol la lumière et de mettre en réserve, en la fixant, la plus mobile de toutes les forces ».

On conçoit aisément que l'accomplissement d'une fonction aussi capitale soit accompagné de phénomènes concomitants.

La plante verte grâce à laquelle l'énergie des radiations solaires est captée et employée à la formation d'une

(1) La chimie de la Matière vivante. Félix Alcan, Editeur.

quantité sans cesse renouvelée d'énergie chimique, se dirige vers la lumière. C'est le phénomène de l'héliotropisme. Dans ses grandes lignes il est bien connu. Les végétaux verts, croissant en plein air et en pleine lumièreç dressent leurs tiges vers le soleil. Les mêmes plantes placées dans une enceinte où la lumière ne pénètre que par un endroit déterminé dirigent leurs tiges vers le point lumineux. Dans ce cas ou dans celui où l'éclairage étant unilatéral la plante se courbe vers la lumière, l'héliotropisme est dit positif. Dans le cas contraire l'héliotropisme est négatif.

Le phénomène de l'héliotropisme est beaucoup plus général qu'on ne l'avait cru tout d'abord. Il fut primitivement observé chez la plante verte et on saisit immédiatement les relations qui l'unissent à la fonction chlorophyllienne. Des observations identiques dont le sens profond nous échappe ont été faites dans le monde animal. Chez les animaux fixés, par exemple chez une Hydroïde, l'*Eudendrium*, chez deux Annélides marines, *Spirographis Spallanzanü* et *Serpula uncinata* on a pu mettre en évidence une complète concordance entre l'héliotropisme animal et l'héliotropisme végétal. Loeb (1) a poussé cette étude jusque chez les animaux libres et il a conclu de ces travaux: « que la tendance de certains animaux à se déplacer vers la source lumineuse n'est pas l'expression d'une préférence pour la lumière, mais un

(1) La Dynamique des phénomènes de la vie. F. Alcan, éditeur.

effet mécanique de même nature que la courbure des tiges héliotropiques vers la source lumineuse ».

Les phénomènes physiologiques produits par l'action de la lumière nous apparaissent ainsi dans toute leur généralité. Leurs observations particulières et globales furent suivies de recherches plus précises sur les conditions de leur réalisation. Pour l'assimilation chlorophyllienne les rayons les plus actifs appartiennent à la partie la moins réfrangible du spectre. Pour l'héliotropisme ce sont au contraire les rayons bleus, violets et ultra-violets à grande longueur d'onde qui agissent avec le plus d'intensité.

Le phototropisme négatif de certains organismes vis-à-vis des rayons ultra-violets fit l'objet de beaucoup de recherches. Lubbock en 1881 et 1884 l'étudia chez les *Daphnies* et les *Fourmis*, Graber en 1884 chez différents *Insectes*, *Mollusques* et *Vers*. Plus récemment il fut signalé et analysé par Hertel en 1906 et Lœb en 1911.

Madame Victor Henri et Victor Henri (1) ont étudié l'excitation des organismes par les rayons ultra-violets en opérant sur des animaux de petite taille, Daphnies, Ostracodes, Planaires et en particulier sur les Cyclops. Ces auteurs ont vu qu'il existe une excitabilité physiologique par les rayons ultra-violets et qu'elle peut être déterminée avec précision. Ils ont signalé en outre que pendant l'excitation d'un organisme par ces agents: « la durée du seuil mesure la vitesse de l'ensemble des réactions

(1) C. R. soc. Biologie. 15 juin, 29 juin, 27 juillet 1912.

qui se passent entre le moment où on fait tomber les rayons et le moment où se produit l'excitation des terminaisons nerveuses ; la vitesse de l'excitation nerveuse et la durée de l'acte réflexe disparaissent devant la durée des processus provoqués par les rayons ultra-violets ».

L'action des rayons ultra-violets sur les organismes produit aussi des phénomènes de destruction cellulaire. Ils sont *abiotiques* suivant le terme employé par Dastre. L'ensemble des travaux publiés sur cette question est considérable. C'est à Downes et Blunt que l'on doit les premières expériences sur l'action de la lumière sur les organismes. Ils constatèrent que les cultures de bactéries sont stérilisées en présence d'air par les rayons les plus réfrangibles du spectre solaire. Ces recherches furent suivies par des études de Duclaux (1885), S. Arloing (1885), Roux (1887), sur l'atténuation des cultures microbiennes sous l'action de la lumière. Ce furent ensuite les travaux de Geissler (1892) et Buchner (1893) qui précédèrent les premières études de Marshall Ward sur l'action bactéricide des rayons ultra-violets de l'arc au charbon.

Une étude très complète de l'action des rayons ultra-violets sur les microorganismes fut entreprise de 1899 à 1905 par Finsen et ses collaborateurs. Elle donna des résultats intéressants dans une série de publications dont on trouvera l'analyse dans un mémoire au Journal de Physiologie (1911) de Mme Victor Henri et Victor Henri que nous suivons dans cet exposé historique. Enfin la

question prit une ampleur toute particulière le jour où l'emploi de l'arc au mercure dans le vide permit aux chercheurs d'avoir à leur disposition une source de rayons ultra-violets constante et facile à manier. L'utilisation des propriétés bactéricides des radiations émises par la lampe à mercure en quartz fut alors envisagée par les hygiénistes.

Quel est le mécanisme intime de toutes les actions physiologiques de la lumière : héliotropisme positif ou négatif, excitation par les rayons ultra-violets, propriétés abiotiques, auxquelles il faudrait joindre pour être complet toute la série des transformations biologiques que peuvent faire subir à des éléments organiques les rayons visibles et surtout les rayons ultra-violets

L'éclairage unilatéral d'une tige de plante détermine une diminution de l'extensibilité de ses tissus ou peut-être même un raccourcissement, phénomènes mécaniques qui peuvent être provoqués par une activation photochimique de réactions d'oxydation, de réduction ou autres, du côté éclairé. C'est l'hypothèse adoptée par Loeb La cause immédiate d'un mouvement héliotropique dans l'organisme végétal, dans l'organisme animal fixé ou libre est une réaction chimique, réaction chimique nouvelle ou simplement une réaction ordinaire, habituelle, intensifiée sous l'action catalytique du rayon lumineux. Si cette manière de concevoir les choses correspond à la réalité, on doit réussir à modifier les réactions héliotropiques en employant certaines substances chimiques,

et en particulier certaines des substances qui prennent naissance dans l'organisme. C'est en ces termes que Loeb s'est posé le problème qui l'a amené à faire de curieuses expériences. Il a pu modifier le sens de l'héliotropisme de crustacés d'eau douce, des *Gammarus*. Ces animaux sont négativement héliotropiques, placés dans de l'eau contenant des traces d'acides ils acquièrent un héliotropisme positif. L'acide carbonique a la même propriété. Des observations identiques faites avec d'autres animaux ont amené Loeb à la conclusion générale suivante : « Certaines substances qui prennent naissance dans l'organisme comme l'acide carbonique et d'autres acides influencent l'intensité et le sens de l'héliotropisme ». Elle est en parfaite concordance avec son hypothèse initiale.

Dans ses expériences d'excitations des petits organismes par les rayons ultra-violets, Victor Henri a admis comme facteur dominant des faits qu'il a observés un processus photochimique. Ce sont aussi des réactions photochimiques réalisées dans la rétine qui provoquent les excitations nerveuses qui aboutissent aux sensations visuelles. Enfin dans toutes les observations relatives aux transformations et aux destructions de la substance organique on explique l'action de la lumière par des réactions chimiques. Downes et Blunt dont nous avons précédemment parlé, attribuaient le pouvoir bactéricide de la lumière solaire à une action combinée des radiations et de l'oxygène de l'air. Marshall Ward, ayant des vues plus précises sur le même phénomène, attribué ce pou-

voir à une oxydation de certains corps à l'intérieur des cellules. On montre par la suite que les rayons ultra-violets produisent toute une série de réactions chimiques qui modifient profondément la structure physique du protoplasme ainsi que la composition des substances formant le contenu des éléments cellulaires exposés à leur action.

En somme ,toutes les théories plus ou moins précises qui sont proposées comme explication des différents phénomènes biologiques provoqués par la lumière font intervenir des actions chimiques variables suivant la qualité et l'intensité de cet agent et l'état chimique de l'organisme sur lequel il agit. On conçoit facilement la complexité des processus qui se produisent ; la lumière pouvant agir en effet, d'une façon directe en provoquant des réacions spéciales ou en catalysant des processus chimiques préexistant.

Le but de notre travail a été de tenter un essai d'analyse de cet ensemble de réactions diverses et peut-être opposées en limitant à la fois la qualité et la quantité de la lumière et le nombre des corps sur lesquels on la fait agir. Dans un ordre d'idées analogue, Duclaux (1) en 1887, avait montré que les corps gras sont oxydés par les radiations lumineuses avec d'autant plus de vitesse que l'émulsion de graisse est plus fine et que les rayons employés sont plus réfrangibles. L'étude que nous avons entreprise porte sur les hydrates de Carbone. Elle ne cons-

(1) Ann. Inst. agronomique.

titue pas un travail de photochimie pure, cette branche de la chimie physique qui traite : « de la transformation de l'énergie rayonnante en énergie chimique et des phénomènes chimiques touchant directement ou indirectement à ce problème ». Elle doit être plutôt considérée comme une application de la photochimie faite en vue d'apporter une contribution à la connaissance des effets physiologiques de la lumière. Elle aura sans doute par la généralité de quelques-uns de ces résultats, la production de corps à fonctions acides par exemple, dans toutes nos expériences, une utilité au point de vue de l'interprétation des faits biologiques observés dont nous venons de tenter un exposé succint. Il nous faut dire aussi que l'idée directrice de notre travail fut influencée par l'orientation nouvelle de toute la biochimie.

L'ambition finale de la chimie physiologique n'est plus uniquement d'extraire les principes constituants des animaux et des végétaux, elle est aussi de mettre complètement en évidence la série des réactions qui s'accomplissent pendant le métabolisme des organismes vivants. C'est en effet au cours de la série des phénomènes de dégradation des différents composés introduits dans l'économie que prennent naissance des corps intéressants à connaître pour préciser nos idées sur le mécanisme intime des transformations vitales et pour expliquer les déviations pathologiques dont les causes profondes nous échappent. Les données purement expérimentales que nous possèdons sur la nature des produis intermédiaires

qui se forment pendant les processus d'assimilation et de désassimilation sont peu nombreux. Si les progrès des méthodes d'analyses nous ont permis d'identifier les déchets invariables de la combustion organique de corps dont la composition est rigoureusement déterminée, ils ne nous ont pas encore fourni les moyens de suivre toutes les phases de la destruction de leur édifice moléculaire. La connaissance des deux extrêmes est à cet égard totalement insuffisante, elle ne nous permet pas de juger le caractère exact des phénomènes transitoires, pas plus, comme on l'a dit à ce sujet : « qu'on ne peut savoir ce qui se passe dans une maison par la connaissance de ce qui y rentre et de ce qui en sort ».

La recherche systématique des termes de passage, seule, peut fournir des résultats dont l'interprétation nous donnera des renseignements positifs sur la véritable nature des mutations de matière pendant le fonctionnement vital. Mais on conçoit aisément toutes les difficultés d'un pareil travail. Ne s'agit-il pas en effet de saisir la présence de corps dont la stabilité, vis-à-vis du milieu où ils prennent naissance et des agents qui provoquent leur formation, est quelquefois très faible. Il faut encore ajouter à ces difficultés inhérentes à la nature même des corps à étudier, celles qui résultent de la complexité des liquides organiques où doivent avoir lieu les recherches. Une telle étude ne peut être entreprise si elle n'est précédée d'une analyse approfondie des mécanismes possibles de dégradation des corps dont on veut suivre *in-vivo* la série des

transformations. Cela suppose l'emploi d'une technique très sérieusement établie à l'aide de méthodes adaptées au but à atteindre. Jusqu'à ces dernières années, les moyens qui furent employés dans nos laboratoires étaient tout à fait différents de ceux que le monde vivant a à sa disposition. Il y a cependant un grand intérêt à se placer pour cette sorte de recherches dans des conditions comparables à celles de l'organisme. Depuis quelque temps un effort dans ce sens a été tenté. Les auteurs qui ont voulu reproduire *in-vitro* des réactions de l'organisme ou qui, seulement voulaient caractériser les produits de décomposition de différents composés pour en tirer des conclusions applicables à l'ordre des phénomènes de la vie ont eu recours à ce que l'on peut appeler : les réactions ménagées. Il faut reconnaître que les nombreux travaux sur les décompositions et les synthèses organiques entrepris à l'aide d'agents bio-chimiques ou catalytiques ont donné des résultats d'une incontestable utilité pour la physiologie.

Parmi les agents qui peuvent être utilisés pour provoquer avec plus ou moins de violence des transformations de matière organique ou inerte, la lumière est un de ceux qui furent le plus rarement employés. Les solvants, la chaleur, l'électricité sont utilisés tous les jours dans de multiples circonstances ainsi que les diastases, les levures, les bactéries. Si la lumière a reçu peu d'applications, exception faite pour la photographie, cela tient sans doute à ce qu'on a cru pendant longtemps à l'identité absolue

de ses actions avec celles de la chaleur. Berthollet, Gay-Lussac et Thénard croyaient à cette complète similitude. Davy (1), vers la même époque, affirma cependant que la lumière avait une action indépendante de la chaleur.. En réalité, il semble bien que si on peut dire aujourd'hui que toutes les réactions produites par la chaleur sont aussi produites par la lumière, l'inverse n'est pas vrai et qu'il y a un grand nombre de phénomènes chimiques que la lumière est seule capable de déterminer. On est donc en droit d'employer la lumière lorsqu'on essaie de provoquer sur des corps minéraux ou organiques des réactions de décomposition différentes de celles habituellement observées.

L'absorption de la lumière par un système matériel quelconque est un fait absolument général. Rien n'empêche d'admettre aussi la complète généralité des phénomènes photochimiques dont l'action souvent trop lente et trop faible est dans beaucoup de cas ordinaires d'observations la seule cause qui empêche leur perception. En fait, on peut dire que la lumière de toute longueur d'onde est capable d'actions chimiques plus ou moins marquées. Ces actions chimiques qui se montrent, dans la production de la couleur verte des végétaux dans le blanchiment, dans l'altération de certaines couleurs ont été observées depuis la plus haute antiquité. Les études photochimiques proprement dites sont relativement récentes. En 1725, Bestuscheff a indiqué la réduction à la lumière d'une so-

(1) Eléments de chimie agricole.

lution éthérée de chlorure ferrique. Schultze, en 1727, observa l'altération à la lumière des sels d'argent. D'après Paterno (1), les études les plus importantes de l'action de la lumière sur le chlorure d'argent, sur la ternissure des étoffes et sur la propriété de certains corps de devenir phosphorescents dans l'obscurité après exposition à la lumière ont été publiées par Barthelemy Beccari de Bologne de 1731 à 1757.

Ces questions furent ensuite étudiées par Scheele qui, dans son *Traité de l'air et du feu*, signala le premier la remarquable intensité photochimique de la lumière violette. Enfin en ne retenant que les travaux ayant trait à l'action des rayons lumineux sur les corps organiques, il faut citer parmi les premiers photochimistes (2) : Gay-Lussac et Thénard (3) qui firent d'intéressantes observations us l'altération par la lumière du rouge de carthame, du violet de campêche, du rouge du Brésil et du jaune de Curcuma, puis Wellaston (4) et Herschel (5) qui ont étudié l'action de la lumière sur la résine de Gaïac.

Depuis ces recherches, la photochimie s'est considérablement développée et les réactions produites par la lumière forment un ensemble dans lequel d'après Paterno, il faut distinguer :

---

(1) Gazetta chimica Italiana. t. XXXIX. I. p. 237

(2) Un historique de la question de l'action de la lumière sur la vie des plantes se trouve dans : *Uber die chemischen und physiologischen Wirkungen des Lichtes*, von A. Kandurche, Marburg. 1834.

(3) Rechrches physico-chimiques. Paris 1811

(4) Gilbert's Ann. XXXIX p. 291

(5) Phys. Mag. 1843.

1° les transformations d'une substance unique, complètement ou partiellement, en une autre substance unique, se placeraient dans ce groupe les isomérisations, les stéréoisomérisations, les polymérisations, les phénomènes de phototropie (1) et les oxydations intramoléculaires. Dans cette classe on pourrait ensuite distinguer les diverses réactions en réactions réversibles et non réversibles ;

2° Les décompositions et les hydrolyses ;

3° Les réactions qui se produisent entre deux substances et plus, comprenant les additions, les substitutions, les réductions, les oxydations, les éthérifications, etc. ;

4° Les procédés synthétiques (2).

Ciamician et Silber au cours de l'important travail

(1) Les phénomènes de phototropie consistent en un changement de couleur sous l'influence de la lumière de certains corps avec retour à la couleur primitive par leur passage à l'obscurité.

(2) Les résultats des recherches personnells de Paterno et Chieffi sur, la façon dont se comportent les hydrocarbures avec la benzophénone, avec certaines aldéhydes qui leur enlèvent facilement l'hydrogène à la lumière, sont les suivants :

a) L'amylène (triméthyléthylène) se combine directement aux cétones et aux aldéhydes aromatiques en formant ds composés très importants par la constitution et leurs propriétés ;

b) Les hydrocarbures saturés sont transformés en hydrocarbures à double liaison, qui s'unissent à une partie des cétones pour donner des composés semblables aux précédents ou fournissent par combinaison directe des alcools tertiaires ;

c) Les hydrocarbures aromatiques réagissent suivant la nature de la chaine latérale en formant des hydrocarbures complexes, alcools tertiaires et substances variées.

d) Différentes substances organiques, éthers composés, oxydes de radicaux alcooliques, etc., réagissent en perdant de l'hydrogène et en formant des composés non saturés qui s'additionnent aux cétones ou donnent directement des produits d'addition ;

e) Les produits d'addition des cétones avec les hydrocarbures non saturés, gras ou aromatiques, ou avec d'autres produits non saturés dérivés de substances oxygénées, ont l'apparence, les propriétés et la façon de se comporter des résines et des baumes naturels ; ils possèdent cependant une composition définie, un poids moléculaire facile à déterminer et une structure chimique complètement élucidée.

LANE LIBRARY. STANFORD UNIVERSITY

qu'ils ont entrepris il y a quelques années pour étudier les actions de la lumière solaire sur les corps organiques remarquèrent un certain nombre de phénomènes dont ils tentèrent la classification.

D'après ces auteurs on peut ranger les réactions photochimiques en plusieurs catégories suivant qu'elles donnent lieu à des oxydations ou des réductions, à des polymérisations ou des condensations, à des transpositions moléculaires, à des scissions ou des hydrolyses et enfin à des synthèses.

Parmi les réactions d'oxydation, il faut mentionner celles qui s'accomplissent sur des couples de substances choisies convenablement dont l'une s'oxyde au dépens de l'autre .C'est ainsi que les alcools exposés à l'action de la lumière solaire en présence de substances contenant le groupe carbonyle sont oxydés. La réaction se passe de manière que l'hydrogène oxhydrilique de l'alcool se fixe sur le composé carbonylique. La première expérience de ce type que ces auteurs ont pu réaliser fut la transformation de l'éthanol en éthanal sous l'action de la quinone qui passe à l'état de quinhydrone et d'hydroquinone. Ils généralisèrent par la suite l'emploi de cette réaction et avec les alcools polyatomiques comme la glycérine, l'erythrite, la mannite, la dulcite ils purent obtenir le glycérose, l'erythrose, le mannose et le dulcose.

Des phénomènes d'autoxydation, c'est-à-dire des phénomènes d'oxydation directe par l'oxygène libre ont été observés par Ciamician et Silber. L'acétone ordinai-

re, par exemple, s'autoxyde en présence de la lumière en donnant de l'acide acétique et de l'acide formique. Ils ont aussi réalisé la transformation du stilbène en aldéhyde benzoïque avec la formation probable d'un peroxyde intermédiaire selon la formule :

$$\begin{matrix} C^6H^5-CH \\ \| \\ C^6H^5-CH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C^6H^5-CH-O \\ | \\ C^6H^5-CH-O \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C^6H^5-CHO \\ C^6H^5-CHO \end{matrix}$$

La lumière produit très facilement la polymérisation des composés non saturés. On connaît les expériences de Luther et Weigert sur la polymérisation reversible de l'anthracène en dianthracène. Ciamician et Mascarelli ont fait de nombreuses observaions analogues avec d'autres corps de la série aromatique. Ils ont pu obtenir sous l'action des rayons solaires un polymère de l'aldéhyde benzoïque, un dimère du stilbène. Aux polymérisations se rattachent certaines condensations qui sont provoquées avec une extrême facilité par la lumière. C'est ainsi que Klinger a obtenu des dérivés de la benzophénone par condensation de la quinone avec l'aldéhyde benzoïque suivant la réaction :

$$C^6H^4O^2 + C^6H^5-CHO = C^6H^5-CO-C^6H^3(OH)^2$$

Dans des conditions identiques, Benrath a préparé plusieurs produits d'addition de l'aldéhyde benzoïque avec la quinoleine et la quinaldine.

Les transpositions moléculaires produites sous l'influence de la lumière ont été étudiées par Wislicenus. Il a ob-

servé la transformation photochimique en présence d'iode ou de brome, de l'acide maléïque en acide fumarique, de l'acide angélique en acide tiglique. Ciamician a vu que ces transformations s'accomplissaient lentement sans intervention d'élément halogène.

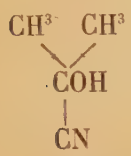
Les premières expériences de Ciamician sur les réaction d'hydrolyse provoquées par la lumière se rapportent aux cétones à chaîne ouverte telles que l'acétone et la méthyethylcétone. Ces substances en solution aqueuse se dédoublent en acide acétique et respectivement en méthane et éthane :

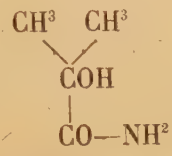
$$CH^3 - CO - CH^3 + H^2O = CH^4 + CH^3 - COOH$$
$$CH^3 - CH^2 - CO - CH^3 + H^2O = C^2H^6 + CH^3 - COOH$$

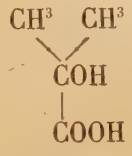
Dans le cas des cétones cycliques qui forment une catégorie de corps où se rencontrent beaucoup de composés naturels, l'hydrolyse s'accomplit d'une façon particulière. Elle n'amène pas un véritable dédoublement, mais elle provoque une ouverture de l'anneau. C'est ainsi que la lumière transforme la cyclohexanone en acide caproïque normal et en aldéhyde hexylénique. La menthone se décompose en un mélange d'acide isodécylique et d'une aldéhyde non saturée qui ressemble beaucoup au citronellal.

Les synthèse sur lesquelles les études de Ciamician ont porté se rapportent au groupe des synthèses au moyen de l'acide cyanhydrique. Il a pu préparer une série de corps en faisant agir des solutions aqueuses d'acide cya-

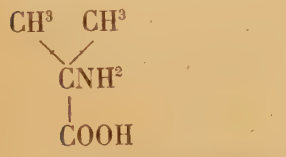
nhydrique sur l'acétone en présence de la lumière. Dans ces conditions, il se forme à côté de la cyanhydrine et de ses dérivés l'amide et l'acide oxybutyrique.

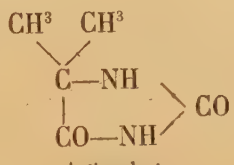

Cyanhydrine


Amide oxybutyrique


Acide oxybutyrique

d'autres corps comme l'oxalate d'Ammonium, l'acide amido-isobutyrique, l'acétonylurée.


Acide α amido-isobutyrique


Acétonylurée

Les résultats de ces expériences montrent quel degré de complexité moléculaire peuvent atteindre les composés formés par synthèse photochimique.

Nous avons quelque peu insisté sur les recherches de Ciamician et Silber car, pour une part, ainsi que les nôtres, elles visent surtout à servir aux investigations qui permettent d'interpréter les phénomènes de la vie organique des plantes.

En terminant ce résumé bibliographique qui n'a aucune prétention d'être complet, nous devons dire sur quel plan notre travail a été conçu.

Nos recherches ont été faites avec les rayons émis par la

lampe à mercure en quartz. On sait que ces rayons forment un ensemble constant qu'on peut utiliser en totalité ou en partie. Les expériences que nous allons décrire par la suite ont eu pour but d'étudier l'action des rayons ultra-violets sur différents corps représentant la classe des hydrates de carbone ; un alcool polyatomique, la glycérine ; un monose, le lévulose; un polyose, le saccharose.

Nous avons donc, pour une catégorie de corps organiques bien déterminée fait une étude photochimique, où l'emploi intermittent et irrégulier de la lumière solaire fut remplacé par l'utilisation d'une source lumineuse artificielle parfaitement définie.

Nous verrons au cours de la description de nos expériences que les résultats qu'elles ont apportés ont des rapports intéressants avec diverses questions biologiques importantes.

Toutes ces recherches ont été poursuivies dans le laboratoire particulier de Monsieur Dastre où nous sommes entrés en 1906. Nous prions ce Maître bienveillant d'agréer l'expression de nos respectueux remerciements pour l'intérêt qu'il n'a cessé de nous témoigner.

Nous adressons aussi nos sincères sentiments de gratitude aux Professeurs de la Faculté des Sciences de l'Université de Paris, qui nous ont honoré à plusieurs reprises par l'attribution d'une subvention Commercy et à nos amis H. Bierry et Victor Henri qui nous ont fait l'honneur de collaborer avec nous.

Qu'il nous soit permis enfin, d'adresser un souvenir pieusement ému à la mémoire de deux hommes éminents de notre petite patrie bourbonnaise : Victor Cornil, Membre de l'Académie de Médecine, sénateur de l'Allier et S. Arloing, Membre correspondant de l'Institut de France qui nous ont apporté tout au début de nos études de biologie de précieux encouragements.

CHAPITRE I

Appareils et dispositifs expérimentaux Méthodes d'analyse des solutions exposées à l'action des rayons ultra-violets

Les rayons ultra-violets. — La lampe à mercure en quartz. — Le rayonnement ultra-violet de l'arc au mercure dans le vide. — Etude de l'absorption des rayons ultra-violets. —

Détermination de l'acidité réelle des solutions. — Méthode de la conductivité électrique. — Méthode des forces électromotrices. —

Les rayons ultra-violets. — Le spectre de la lumière solaire est formé par une série continue de radiations en nombre infini, dans laquelle aucun changement de propriétés ne se manifeste brusquement entre deux portions consécutives. Dans cet ensemble unique de radiations, dont chacune peut être caractérisée par sa longueur d'onde, (1) celles ayant des longueurs d'onde comprises entre 7700 A. et 3960 A. en tombant sur

(1) Dans sa séance du 24 mai 1907, le Congrès des Etudes solaires a adopté en spectroscopie, pour mesurer les longueurs d''onde, l'unité Angstrom : A. qui est le dix-millième de micron ou le dix-millionième de millimètre.

l'œil provoquent des sensations visuelles depuis le rouge jusqu'au violet. Des vibrations plus fréquentes d'ondes inférieures à 3960 A. provoquent également des sensations lumineuses, mais celles-ci sont grises et probablement produites par un mécanisme secondaire (1). En somme, la sensibilité de notre œil nous a permis de diviser le spectre de la lumière solaire en une partie visible et une partie invisible. Mais cette distinction, d'ordre physiologique, n'est pas basée sur des différences essentielles entre les radiations que nous percevons directement et celles que seules les méthodes physiques nous permettent de découvrir. Les radiations de longueur d'onde supérieure à 7700 A. constituent la région infra-rouge du spectre solaire, alors que l'ultra-violet est formé par les radiations pour lesquelles λ est inférieure à 3960 A. Les radiations visibles n'occupent qu'une petite place dans la série totale des radiations émises par le soleil où grâce à l'emploi du bolomètre, des piles thermo-électriques et du radiomètre on a pu délimiter la région infra-rouge et toute la partie ultra-violette.

Si le rayonnement solaire n'avait pas à traverser l'atmosphère, avant de nous parvenir, il contiendrait des radiations de longueur d'onde extrêmement faibles (2).

(1) On sait que les rayons ultra-violets rendent les milieux oculaires fluorescents et c'est peut-être cette lumière de fluorescence que l'on voit.

(2) Les physiciens assimilent le soleil à un radiateur intégral dont la température absolue serait de 5.000°. Son spectre infra-rouge invisible est environ dix fois plus étendu que le spectre visible.

Mais l'air absorbe les radiations dont la longueur d'onde est inférieure à 3000 A. Cette absorption est peut-être produite par l'ozone qui présente une bande d'absorption qui commence à 3000 A. et qui atteint un maximum vers 2540 A. En réalité, la lumière solaire que nous recevons (1) ne possède qu'un spectre ultra-violet de longueurs d'onde sensiblement comprises entre 4.000 A. et 3.000 A.

Il est relativement facile d'obtenir artificiellement des spectres dans lesquels la région ultra-violette serait plus importante. Lorsqu'on chauffe un corps solide, il émet un spectre continu dont la partie ultra-violette est fonction de la température à laquelle ce corps solide est porté (2).

Pratiquement, les hautes températures dont nous disposons ne permettent pas d'obtenir des spectres ultra-violets de faible longueur d'onde. Mais si on s'adresse à des gaz ou à des vapeurs métalliques rendus lumineux par un phénomène électrique, on obtient des sources selectives bien plus riches en radiations ultra-violettes. C'est ainsi que l'arc au charbon fournit un spectre qui

---

(1) Le chiffre inférieur de 3000 A, varie avec l'altitude, la hauteur du soleil, la limpidité et la composition des couches d'air traversées. On peut résumer dans le tableau suivant les longueurs d'onde des différentes parties du spectre solaire.

Limite de l'infra-rouge solaire.....	300.000 A.
Limite du rouge visible.....	7.610 A.
Limite du violet visible.....	3.970 A.
Limite de l'ultra-violet solaire.....	2.950 A.

(2) Pour un corps noir la loi de Wien indique que la longueur d'onde d'intensité maximum λ_m est liée à la température absolue T de la source par la relation : $\lambda_m T$ = constante. Donc, lorsque T augmente λ_m se déplace vers l'ultra-violet.

est la résultante de la superposition du spectre donné par les électrodes portées à haute température qui est limité à $\lambda = 3.000$ et du spectre de la partie gazeuse rendu lumineux dont le rayonnement ultra-violet a des longueurs d'onde bien plus courtes. Dans cet ensemble la presque totalité des rayons ultra-violets est formée par le deuxième spectre.

A côté de ce procédé d'obtention de rayons ultra-violets, il en existe un autre qui consiste à illuminer des gaz raréfiés par la décharge électrique (1). Mais au point de vue de l'intensité du rayonnement et de la simplicité des appareils, les résultats les meilleurs ont été obtenus en faisant passer des courants électriques à travers des vapeurs métalliques et tout particulièrement en utilisant l'arc au mercure dans le vide (2).

La lampe a mercure en quartz. — En 1892, Arons imagina de faire passer un courant électrique entre deux électrodes de mercure contenues dans une ampoule de verre préalablement vidée d'air. Il obtint ainsi un arc avec émission d'électrons par le pôle positif qui avait une intensité lumineuse considérable mais de courte durée. Cet appareil fut rendu pratique par Cooper-

(1) C'est par cette méthode, en employant l'hydrogène raréfié dans un tube fermé par une lame de fluorine que Schumann a découvert la portion du spectre ultra-violet de longueur d'onde inférieure à 1800 A.

(2) On peut encore utiliser l'étincelle électrique condensée, éclatant entre des électrodes métalliques. Il est possible d'obtenir ainsi une source particulièrement puissante de lumière monochromatique, en employant un transformateur de résonance analogue à celui que Victor Henri a installé au laboratoire de physiologie de la Sorbonne.

Hewitt qui construisit alors la première lampe à mercure utilisée depuis 1902 pour l'éclairage particulier ou public.

Ce modèle est bien connu, c'est un long tube de verre terminé à ses deux extrémités par deux godets dans lesquels se trouvent les électrodes dont une, la cathode, est surmontée d'une chambre de condensation. La longueur de la lampe et la différence de potentiel entre les deux électrodes, constituent les caractéristiques de la lampe. Ainsi, une lampe de 60 cm. de longueur, marchant avec 30 volts de différence de potentiel sera caractérisée par une chute de potentiel de un demi-volt par centimètre. La température d'une telle lampe est d'environ 200° à 400° ; son éclat, faible au centimètre est fort dans son ensemble par suite des grandes dimensions de l'appareil.

En 1903, Schaeffer et Heraeus simultanément fabriquèrent la lampe en quartz. A l'inverse du modèle en verre, elle est très courte et fonctionne avec un grand voltage ; sa caractéristique peut être, par exemple, une chute de potentiel de 13 volts au centimètre, sa température est très élevée ; mesurée directement elle atteint 1.700°, calculée d'après les méthodes photochimiques et spectroscopiques, elle a été évaluée à 6.000°.

Le rayonnement ultra-violet de l'arc au mercure dans le vide : — Les radiations ultra-violettes sont contenues en nombre considérable dans le spectre émis par

la lampe à mercure en quartz. Plus de la moitié de son énergie totale lumineuse est formée par ces rayons.

Les différents spectres ultra-violets qu'on peut obtenir soit par la méthode des arcs, soit par l'illumination par la décharge électrique des gaz raréfiés, sont essentiellement différents, non seulement par la qualité des rayons ultra-violets qu'ils produisent, mais aussi par leur groupement.

C'est ainsi que, si on examine le spectre ultra-violet donné par l'étincelle condensée entre deux électrodes de magnésium, on constate la présence d'un très grand nombre de raies très intenses depuis 4.000 A. jusqu'à 2.777 A. L'arc au Cadmium donne des raies intenses depuis 4.000 A. jusqu'à 2.144 A. en particulier vers 2.329, 2.321, 2.313, 2.265, 2.195, 2.144 A. On peut dire que pratiquement, l'étincelle au Magnésium permet d'obtenir les rayons ultra-violets de longueur d'onde moyenne et celle au Cadmium, l'ultra-violet extrême. L'arc au mercure dans le vide donne sensiblement tout l'ultra-violet et les raies de son spectre sont groupées aux longueurs d'onde mesurant : 3.660, 3.341, 3.130, 3.025, 2.967, 2.805, 2.698, 2.653, 2.536, 2.483, 2.400, 2.302 et 2.262 A.

L'intensité de son rayonnement ultra-violet croît très vite avec le voltage. Il est donc nécessaire, comme l'ont fait remarquer Mme V. Henri-Cernovodeanu et Victor Henri (1), de surveiller attentivement le régime de la

(1) J. de physiologie et de pathologie. Novembre 1911

lampe à mercure pendant les expériences sur l'action des rayons ultra-violets ; une faible variation de la force électromotrice pouvant causer d'importantes erreurs. Pour séparer les régions du spectre ultra-violet, il faut souvent faire usage d'écrans appropriés qui permettent le passage des radiations d'une certaine longueur d'onde et qui retiennent les autres (1). Un écran de viscose de 0 mm.06 par exemple atténue fortement l'ultra-violet extrême tout en se laissant pénétrer par les rayons supérieurs 2.195 A. Les dernières raies qui passent avec un écran de verre de 0 mm 14 sont celles de 2.607 et 2.573 A. Une membrane d'acétate de cellulose de 0 mm.05 est transparente jusqu'à 2.703 A. Une lame de verre de 0 mm 70 arrête l'ultra-violet à partir de la longueur d'onde 2.813 A. Enfin le verre euphos de 0 mm 75 laisse passer une portion très faible de l'ultra-violet moyen.

Parmi les écrans qui absorbent les rayons visibles en laissant passer par contre l'ultra-violet, Victor Henri (2) a étudié : 1° le verre uviol violet de 3 millimètres d'épaisseur qui n'est transparent que depuis le violet 4.100 A. jusqu'à l'ultra-violet 2.981. 2° l'écran de Wood contenant de la nitrosodimethylaniline qui laisse passer, très affaiblis, les rayons entre 4.150 et 3.100. 3° une solution d'argent colloïdal pur préparée par la méthode électrique qui, sous une épaisseur d'environ 20 millimè-

(1) La décomposition par le prisme n'est possible qu'avec des sources de rayons ultra-violets très puissantes analogues à celle de l'installation que nous avons mentionnée plus haut et lorsque les réactions à étudier sont particulièrement sensibles.

(2) Société Biologie 15 juin 1912

tres est absolument noire par transparence mais laisse passer des rayons ultra-violets jusqu'à ceux de très faibles longueurs d'onde.

Enfin, pour étudier l'action des rayons ultra-violets extrêmes cet auteur a employé comme écran une solution d'acétone à 5 % qui, sous une épaisseur de 5 millimètres ne laisse passer que les rayons visibles et ceux dont λ est inférieur à 2.144 A. Avec une solution de phénylanaline à 0.8 o/oo sous une épaisseur de 15 millimètres on peut ne laisser passer que la portion du spectre comprise entre 2.344 et 2.307 A. et celles qui sont supérieures à 2.800 A.

On conçoit facilement les services que peuvent rendre ces écrans. Par leur emploi combiné, il est possible d'éliminer d'un spectre certaines radiations pour ne conserver que celles dont on veut faire l'étude physique, chimique ou biologique. Dans nos expériences nous avons toujours opéré avec la totalité (1) des radiations émises par une lampe à mercure en quartz, brûlant à l'air libre et sous un régime constant ou bien avec la partie de ces rayons correspondant à peu près à ceux qui peuvent provenir de la lumière solaire. Cette condition expérimentale est réalisée avec suffisamment de précision par l'emploi comme écran d'une lame de verre de 0 mm 9 d'épaisseur qui supprime les rayons de longueur d'onde inférieure à 3.126 A. Les lampes utili-

(1) Le quartz est transparent pour les rayons ultra-violets jusqu'à la longueur d'onde λ = 1850.

sées par nous le plus souvent, étaient des lampes fonctionnant en général sous le régime de 75 volts et 3 ampères. Nous nous sommes également servi d'une lampe beaucoup plus puissante, brûlant sur un réseau de 500 volts avec une différence de potentiel aux bornes d'environ 380 volts sous une intensité de 3 ampères. L'intensité lumineuse d'une telle lampe est supérieure à 8.000 bougies dans le plan perpendiculaire au milieu de l'axe de la lampe. Son rayonnement ultra-violet est environ 60 fois plus grand que celui des lampes habituellement employées. Les conditions nécessaires à l'obtention de tels rendements sont réalisées grâce à une disposition spéciale du tube de quartz qui est coudé de façon à rapprocher les deux électrodes l'une de l'autre ce qui évite les différences de températures (1).

Etude de l'absorption des rayons ultra-violets. — Les mesures de l'absorption des rayons ultra-violets par nos solutions d'expériences ont été faites suivant une méthode basée sur l'emploi de la spectrographie qui fut décrite par Victor Henri et René Wurmser (2).

Les premières études de l'absorption des rayons ultra-violets étaient simplement qualitatives. En 1872, Hartley employait des spectrogrammes obtenus après interposition de la solution à analyser sur le parcours des radiations. Il faisait varier la concentration et l'épaisseur, mais ne pouvait faire aucun calcul. D'ailleurs,

(1) Recklinghausen, Helbronner et Victor Henri, A. d. S. 28 octobre 1912.
(2) Journal de Physique, avril 1913.

même au point de vue qualitatif ces spectrogrammes étaient insuffisants car ils présentaient des pseudo-bandes, là où les raies de la source lumineuse étaient moins intenses.

Pour obtenir des résultats quantitatifs il faut faire des mesures d'énergie. D'après Victor Henri et René Wurmser diverses méthodes quantitatives ont été imaginées, les unes fondées sur des mesures photoélectriques (Kreusler 1901), les autres sur l'emploi des piles à amalgames alcalins (Elster et Geitel 1910) ou encore sur l'utilisation des piles thermoélectriques (Pfluger 1903, Warburg, Ladenburg etc.).

La méthode spectrographique consiste en une série de photographies, à des durées de pose variables, d'un spectre de raies, d'une part à travers le solvant, d'autre part à travers la solution à étudier. On peut ensuite soit mesurer les noircissements, soit chercher les rapports des temps de pose nécessaires pour obtenir le même noircissement et apprécier ainsi l'absorption de la liqueur ainsi considérée. Si on désigne par i_1, l'intensité de la lumière tombant sur une plaque noircie et par i_2 l'intensité à la sortie, le noircissement a pour valeur :

$$S = \log \frac{i_1}{i_2}$$

La méthode microphotométrique consiste à mesurer les noircissements. En suivant le mémoire dont nous venons de parler, nous la décrirons de la façon suivan-

te. Le noircissement S est une certaine fonction de l'intensité incidente et du temps d'exposition dont la loi d'après Schwarzschild est exprimée par la formule :

$$S = \log K I t^n$$

Or n est un coefficient qui varie avec la plaque employée entre o.8o et 1 en moyenne, I, l'intensité incidente, t, le temps d'exposition. Soit S^1, S^2 deux noircissements produits par des intensités I^1 et I^2 agissant pendant des temps t_1 et t_2. On a

$$10^{S_1} = K I^1 t^{n1}$$
$$10^{S_2} = K I^2 t^{n2}$$

donc

$$\frac{I_1 t^n_1}{I_2 t^n_2} = 10^{S_1 - S_2}$$

On mesure S^1 et S^2 pour chaque raie et on a ainsi la valeur de

$$\frac{I_1 t^n_1}{I_2 t^n_2}$$

et t^1 et t^2 étant connus on obtient le rapport cherché $\frac{I^1}{I^2}$

Cette méthode a été appliquée par Simon (1896), Schell (1911) Heubuer (1911) Geiger (1912 et récemment par Fabry et Buisson.

Dans la méthode d'égalité de noircissement que nous avons employée, au lieu de faire des mesures de noircissement, on cherche quels sont les temps de pose nécessaires pour obtenir un même noircissement de l'image d'une raie à travers le solvant pur et à travers la solution à étudier

On a alors

$$S^1 = S^2$$

D'où

$$\frac{I^1 t^{n1}}{I^1 t^{n2}} = 1$$

n, pour les plaques que nous avons employées étant égal à 0,9 on a

$$\frac{I^1}{I^2} = \left(\frac{t^2}{t^1}\right)^{0,9}$$

si l est la longueur en centimètres du tube traversé par les rayons et contenant la solution.

$$I^2 = I^1 \cdot 10^{-Kl}$$

K le coéfficient d'absorption est alors donné par la formule

$$K = \frac{0,9}{l} \log. \frac{t^2}{t^1}$$

Cette méthode est d'une application facile. La source des rayons ultra-violets doit être très constante, cette condition est réalisée aisément par l'emploi de l'étincelle Fer-Cadmium dont les raies sont très rapprochées.

Pour effectuer les déterminations dont nous parlerons au cours des chapitres suivants nous nous sommes servis de l'installation utilisée par Victor Henri, Bielecki et Wurmser pour étudier l'absorption des rayons ultra-violets et les actions photochimiques.

L'étincelle Fer-Cadmium dont ces auteurs ont photographié le spectre est produite par une bobine d'induction avec un courant primaire de 110 volts et 10

ampères à 130 interruptions à la seconde et dont l'intensité efficace dans le secondaire est de 5 ampères. La durée des poses est déterminée à l'aide d'un disque à secteurs découpés, mû par un mouvement d'horlogerie.

Les solutions sont placées dans un tube de verre gradué dans lequel peut circuler à frottement doux un autre tube de verre. Ces deux tubes sont fermés par une plaque de quartz. Les liquides sont donc dans un cylindre de verre, clos à ses deux extrémités par une lame de quartz. Le volume de ce tube peut être augmenté ou diminué par le mouvement du tube intérieur qui permet les changements de la longueur de la génératrice du cylindre. Rien n'est plus facile avec cet appareil de faire varier l'épaisseur de la couche liquide traversée par les rayons ultra-violets.

Le spectrographe employé est un spectrographe en quartz de Hilger. Cet appareil permet de faire sur une même plaque photographique spéciale 45 spectres de la source lumineuse employée.

La technique élaborée par Victor Henri consiste à faire sur une même plaque une série de photographies alternées du spectre de l'étincelle seule et de l'étincelle à travers la solution à étudier. Après le développement, on cherche à l'aide d'une loupe quelles sont les durées de pose qui donnent un même noircissement pour le spectre de la source lumineuse seule où le spectre de la même source après le passage des rayons ultra-violets

qu'elle émet à travers la liqueur d'expérience. Les formules que nous avons données plus haut permettent, connaissant t1 et t2, les durées équivalentes pour un même noircissement de calculer le coefficient d'absorption et, si cela est nécessaire, la proportion d'énergie ayant traversé la solution.

Détermination de l'acidité réelle des solutions : Nous aurons à signaler, au cours de la description de nos expériences sur l'action des rayons ultra-violets sur les solutions d'hydrates de carbone, la formation dans tous les cas de substances acides. Cette constatation nous a obligé à faire l'étude de nos solutions d'expérience au point de vue bien spécial de l'apparition et du développement de leur acidité.

D'après la théorie de la dissociation électrolytique d'Arrhénius, les propriétés caractéristiques des acides sont dues à la présence au sein de leurs solutions d'ions hydrogène $(H)^{+}$ chargés positivement qui s'y trouvent à côté des ions négatifs, restes de la molécule dissociée.

Les actions spécifiques des acides sont donc celles de leurs ions hydrogène et si on compare des solutions de divers acides chacune d'elles aura des propriétés acides avec d'autant plus de force qu'elle contiendra plus d'ions hydrogène.

Quand on mélange une solution acide à une solution alcaline, c'est-à-dire une solution contenant des

ions hydrogène $(\overset{+}{H})$ à une solution contenant des ions hydroxyle $(\overset{-}{O}\,H)$ on a la réaction

$$\left(\overset{+}{H}\right)+\left(\overset{-}{OH}\right)=\left(HOH\right)$$

qui se continue jusqu'à ce qu'il ne reste plus en présence que de très faibles quantités d'ions $(\overset{+}{H})$ et d'ions $(H\,\overset{-}{O}\,)$ mesurant la dissociation électrolytique de l'eau. La réunion de ces deux sortes d'ions pour donner des molécules électriquement neutres est ce qu'on appelle le phénomène de la neutralisation.

Lorsqu'on neutralise un acide fort, c'est-à-dire un acide presque entièrement dissocié la réaction suivante sera seule à se produire :

$$\left(\overset{-}{A}+\overset{+}{H}\right)+\left(\overset{-}{OH}+\overset{+}{M}\right)=HOH+\left(\overset{-}{A}+\overset{+}{M}\right)$$

Dans le cas des acides faibles, par conséquent peu dissociés, les ions $(\overset{+}{H})$ libres, s'uniront aux ions $(\overset{-}{OH})$ de la base pour donner l'eau suivant l'équation précédente. Les molécules de l'acide restant, non primitivement ionisées, se dissocieront à leur tour et les ions rendus libres suivront la réaction générale en présence des $(\overset{-}{OH})$ de la base. La neutralisation se continuera ainsi par étapes successives et instantanées jusqu'à ce que tous les ions hydrogène de l'acide soient transformés en neau par union avec les ions hydroxyle de la base neutralisante.

L'addition d'une base de titre connu dans une solution acide de titre inconnu jusqu'à l'obtention du phénomène de la neutralisation permet donc de connaître la concentration de cette solution acide. Mais le nombre d'ions $(\overline{HO})$, ou si on veut la quantité de base à ajouter pour saturer les ions $(\overset{+}{H})$ de l'acide indiquera dans les cas des acides faibles, une acidité totale qui sera loin d'être en rapport avec l'acidité réelle du moment caractérisée par le nombre d'ions hydrogène libres. Or, dans toutes nos expériences les acides qui prennent naissance sont précisément des acides faibles, la méthode de détermination de l'acidité des solutions par la neutralisation à l'aide d'une base titrée ne pouvait donc pas être employées pour mesurer l'acidité réelle des solutions sucrées après l'irradiation par les rayons ultra-violets (1). La connaissance du nombre des ions $(\overset{+}{H})$ libres, dont l'action catalytique est bien connue présentait cependant un certain intérêt pour nos recherches. Nous avons alors songé à employer,

(1) Pratiquement le moment où tous les (H) d'une solution acide à titrer sont combinés avec les (O H) de la base de titre connu employée pour la neutralisation est donné par le changement de teinte d'un indicateur acidimétrique préalablement ajouté à la liqueur à doser.

Ces indicateurs doivent être des électrolytes présentant lorsqu'ils ne sont pas dissociés une couleur différente d'au moins un de leurs ions. La théorie classique des indicateurs colorés (Nernst Traité de Chimie générale T II p. 106, Victor Henri. Chimie physique biologique T II.) montre que l'utilisation d'un indicateur n'est possible en acidimétrie que s'il est un acide à peine dissocié, mais aussi un acide moins fort que celui à titrer. Cette dernière condition peut très bien ne pas être réalisée avec les acides qui prennent naissance à partir de la molécule des sucres pendant sa dégradation sous l'influence des rayons ultra-violets.

pour nous faire une idée des variations de la concentration en ions hydrogène des solutions en expérience, la méthode de la *conductivité électrique* et la méthode des *forces électromotrices*. Nous allons décrire dans ce chapitre la technique et les appareils utilisés pour faire les déterminations dont les résultats seront indiqués au moment voulu dans la suite de notre exposé.

Méthode de la conductivité électrique. — La présence des ions libres dans une solution la rendent conductrice on peut se servir de la conductivité électrique pour déterminer la quantité d'ions $(H)^+$ contenue dans un volume donné d'une solution à étudier. La conductivité électrique d'une solution est proportionnelle non seulement au nombre des ions, mais aussi à leur vitesse (1), si l'électrolyte est binaire la conductivité x d'une de ses solutions sera donnée par la formule

$$K = \alpha \eta (u + v)$$

dans laquelle u est la vitesse relative du cation. v celle de l'anion, η le nombre d'équivalent gramme de l'électrolyte par centimètre cube de solution et α son degré de dissociation pour la concentration η .

(1) Soit U la vitesse absolue du cation dans un champ électrique égal à l'unité, V la vitesse absolue de l'anion, u et v sont des nombres proportionnels à U et V dont la valeur dépend des unités dans lesquelles on exprime la conductivité. Si par exemple 65,4-10-9 est la valeur de u dans le cas du cation de KCl en unités électromagnétiques, u = 65,4 quand on exprime la conductivité en ohms-centimètres. On appile U et V les mobilités du cation et de l'anion.

On appelle conductivité moléculaire λ, le quotient de conductivité K par la concentration η

$$\lambda = \frac{K}{\eta} = \alpha (u + v)$$

si $\alpha = 1$, c'est-à-dire si la dissociation est complète, ce qui est le cas des solutions très diluées on a :

$$K = \eta (u + v)$$

et la valeur limitée que prend alors la conductivité moléculaire sera :

$$\lambda \infty = (u + v)$$

Technique. — On mesure la conductivité d'un électrolyte en déterminant la résistance qu'oppose au passage du courant une section de liquide. L'électrolyte est placé dans un vase spécial muni d'électrode en platine platiné et plongé dans un thermostat parfaitement réglé car la conductivité varie fortement avec la température (1).

Soit W la résistance du vase contenant l'électrolyte, la conductivité est proportionnelle à l'inverse de la résistance et on a :

$$K = \frac{1}{W} \times C$$

C étant une constante dépendant de la forme du vase, de la nature et de la distance des électrodes qu'on détermine en mesurant la résistance du vase lorsqu'il contient un liquide de conductivité connue.

Toutes nos mesures de conductivité électrique ont été faites suivant la méthode indiquée par Kohlrausch qu'il est inutile de décrire en détail (2). Cette méthode qui est en effet extrêmement connue donne la résistance de la solution exprimée en

---

(1) A 20° la conductivité spécifique de la solution kce $\frac{N}{50}$ par exemple est de 0,00250, elle sera de 0,00261 à 22°, de 0,00304 à 30°, etc

(2) La description de cette méthode se trouve dans tous les manuels de manipulations de physique et de chimie-physique.

ohm. Connaissant alors la conductivité, c'est-à-dire l'inverse de la résistance déterminée on en déduit la concentration de l'électrolyte d'après les relations ci-dessous écrites. On a en effet :

$$\gamma_1 = \frac{k}{\alpha (u+v)} = \frac{k}{\alpha \lambda \infty}$$

s'il n'existe pas d'autres électrolytes en solution.

Quand on applique la méthode de la conductivité électrique à la détermination de l'acidité réelle d'une solution plusieurs cas peuvent se présenter. On peut avoir une solution concentrée c'est-à-dire une solution faiblement dissociée, il faut alors mesurer au préalable, à moins qu'elle ne soit connue par les tables, la valeur $\lambda \infty$, conductivité moléculaire limite de l'acide en solution et tenir compte de son degré de dissociation α. Si, la solution étant très diluée, on peut considérer les molécules comme entièrement dissociées, la concentration γ_1 en ions $(\overset{+}{H})$ est obtenue directement en faisant le quotient de K par λ_∞, α étant dans ce cas égal à l'unité.

Dans nos expériences les mesures de l'acidité réelle par cette méthode s'appliquèrent au cas où la solution à étudier contient un ou plusieurs acides de constitution inconnue et en faible quantité. Dans la formule ou $= \gamma_1 \frac{K}{(u+v)}$ on néglige la valeur de v, car la mobilité u des ions hydrogène est infiniment supérieure à celle des autres ions qui peuvent co-exister avec eux. La con-

centration γ_1 en ions $(\overset{+}{H})$ ou acidité réelle du moment sera donnée alors par la relation.

$$\gamma_1 = \frac{K}{u}$$

Méthode des forces électromotrices :— Cette méthode ne donne pas comme la précédente un résultat indiquant la concentration totale en ions d'une solution elle détermine seulement la quantité d'ions hydrogène. Son application permet donc de connaître l'acidité réelle d'une liqueur d'expérience et de suivre son développement. Elle repose sur le principe suivant :

Le platine chargé d'hydrogène se comporte au point de vue de l'électrolyse comme une électrode métallique en hydrogène (1). Si donc, on plonge une lame de platine platinée préalablement maintenue longtemps en contact d'une atmosphère d'hydrogène, dans une solution contenant des ions $(\overset{+}{H})$ on pourra calculer la différence de potentiel qui s'établit, comme on le ferait pour un métal M placé dans une solution contenant des ions $(\overset{+}{M})$.

On sait que si on désigne par C la tension de dissociation électrolytique du métal, par C_1 la concentration en ions correspondants de la solution, par T la température absolue et par R la constante des gaz on a, comme valeur de la force électromotrice (2) :

$$E = R.\ T.\ \log \frac{C}{C_1}$$

(1) Nernst. Traité de chimie générale II p. 353.
(2) Nernst. Traité de chimie générale II p. 343.

En opérant avec une électrode d'hydrogène successivement plongée dans des solutions de concentration en ions hydrogène C_1 et C_2 on aura les relations :

$$E_1 = R\,T \log \frac{C}{C_1}\ ,\quad E_2 = R\,T \log \frac{C}{C_2}$$

d'où on peut tirer :

$$E_1 - E_3 = K \frac{C_2}{C_1}$$

si on détermine la force électromotrice E_2 d'une solution de concentration en ions $(\overset{+}{H})$ connue, une solution normale par exemple, pour laquelle $C_2 = 1$, on peut avoir par la simple mesure d'une force électromotrice E_1 la concentration C en ions $(\overset{+}{H})$ d'une solution d'acidité inconnue par la relation (1) :

$$E_1 = E_2 + K \log \frac{1}{C}$$

De très nombreuses déterminations de E_2 ont été faites, elles ont donné les valeurs moyennes suivantes :

0,3367 volt (Bjerrum)

---

(1) Dans cette relation K est une constante sensiblement égale à : 0,0577+0,0002 (t°-18°) Voir à ce sujet Nernst Z. phy. chem. 4 129 (1889) et Z. f. Electrochemie 10, 630 (1904)

La concentration C 1, est indiquée en nombre d'atome-gramme d'ions $(\overset{+}{H})$ par 1000 cc. de solution.

Au point de vue pratique il est utile de se servir de l'exposant des ions $(\overset{+}{H})$ c'est-à-dire du logarithme de l'inverse de la concentration C. On a :

$$p_{(\overset{+}{H})} = \frac{E_1 - E_2}{0{,}0577 + 0{,}0002\,(t° - 18°)}$$

Voir : Sorensen. (C R. des trav. du laboratoire de Carlsberg 8e vol, 1re livraison 1909 p. 28).

0,3377 volt (Sorensen)

Dans notre installation nous avons trouvé des valeurs très rapprochées de celles de Sorensen.

Appareils et technique. — La pile à hydrogène dont on mesure la force électromotrice est constituée de la façon suivante :

Une plaque de platine recouverte de noir de platine est suspendue à l'extrémité d'un tube de verre par un fil de platine soudé. Le tube permettant d'établir le contact avec le fil soudé est rempli de mercure. Il est fixé dans le bouchon d'un tube en U muni à sa partie inférieure d'un robinet et de deux tubulures latérales et placées sur la branche du tube en U où se trouve l'électrode Platine.

On remplit ce tube avec la solution dont on veut doser l'acidité réelle, jusqu'au niveau de la moitié de l'électrode. A ce moment, on fait circuler par les tubulures un courant d'hydrogène purifié par une série de lavages dans le permanganate de potassium, l'azotate d'argent et le pyrogallate de potasse. La platine de l'électrode se charge ainsi d'hydrogène lentement. Il faut d'ailleurs avoir soin, pour obtenir une complète saturation, de maintenir toujours cette électrode dans une atmosphère d'hydrogène, même pendant l'intervalle de temps qui sépare les mesures.

L'autre électrode est constituée par une électrode ordinaire au calomel, plongée dans une solution de KCL $\frac{N}{10}$ Elle est formée d'un vase muni de deux tubulures latérales placées à des hauteurs différentes et il est fermé à sa partie supérieure par un bouchon. La tubulure inférieure est en forme de siphon. elle peut alors facilement entrer dans la branche libre du tube en U où se trouvent par ordre de densité : du mercure, de la poudre de calomel, du chlorure de potassium $\frac{N}{10}$ qui est ainsi saturé de chlorure mercureux et qui établit une chaîne liquide ininterrompue, par l'intermédiaire du

tube en forme de siphon, avec la solution à doser, placée ainsi que nous l'avons dit dans le tube en U où se trouve l'électrode d'hydrogène.

On réalise donc ainsi une pile dont la mesure de la force électromotrice permet de connaître la concentration en ions $(\overset{+}{H})$ d'un liquide dont l'acidité réelle est à déterminer. Il convient toutefois de faire remarquer qu'il existe en outre de la différence de potentiel entre l'hydrogène métal et l'hydrogène solution, une autre différence de potentiel entre la solution contenant les ions $(\overset{+}{H})$ et la solution de chlorure de potassium de l'électrode. Pour éliminer cette cause d'erreur, on peut par exemple additionner d'un électrolyte indifférent les deux solutions de telle sorte que la concentration des autres substances soit négligeable par rapport à celle-là.

Les mesures des forces électromotrices se font par la méthode des compensations à l'aide du dispositif suivant :

Un accumulateur est fermé sur un fil de Platine a b tendu sur une règle graduée. Grâce à un interrupteur à deux voies on peut mettre le fil de Platine en relation soit avec une borne d'une pile étalon soit avec une des électrodes de la pile hydrogène. Les deux piles sont fermées sur un même circuit comprenant un galvanomètre et un contact modèle X glissant sur a b. On peut ainsi opposer à l'accumulateur soit la pile étalon soit la pile à hydrogène et grâce au contact mobile amener successivement les deux forces à se compenser. Au moment où le galvanomètre n'indique plus le passage d'un courant, la relation suivante peut s'écrire :

$$\frac{\text{force électr. accumulateur}}{\text{force électr. pile étalon}} = \frac{a\,b}{a\,x} = \frac{1000}{a\,x}$$

si a b égale 1 mètre.

Une deuxième lecture faite en opposant alors l'accumulateur à la pile à hydrogène donne le rapport :

$$\frac{\text{force électr. accumulateur}}{\text{force électr. pile à hydrogène}}$$

d'où on peut tirer la valeur de la force électromotrice cher-

chée. Si elle est trop faible pour qu'on ne puisse effectuer une mesure directe, on peut mettre en tension la pile à hydrogène et la pile étalon et les opposer à l'accumulateur, puis, en inversant le sens d'une des piles, faire une seconde lecture. La différence entre les deux chiffres ainsi trouvés donne la force électromotrice cherchée et par suite la concentration en ions hydrogène de la solution en expérience.

Les résultats indiquant l'acidité réelle de nos liqueurs sucrées avant et après l'exposition aux rayons ultra-violets que nous donnerons au cours des chapitres suivants ont été obtenues par l'une ou par l'autre des deux méthodes que nous venons de décrire. Pour effectuer toutes nos mesures nous avons utilisé l'installation collective de René Wurmser. Cet auteur, auquel nous sommes heureux d'adresser à ce sujet nos très vifs remercîments, a effectué, pour nos recherches personnelles ou celles qu'il a entreprises avec Victor Henri et nous-même, un montage des appareils nécessaires à l'application de ces deux méthodes suivant les techniques ci-dessus décrites. Lorsque plusieurs personnes ont à se servir d'un appareil unique pour faire des déterminations de conductivité électrique ou de forces électromotrices, chacune doit prendre quelques précautions spéciales. C'est ainsi que les électrodes de platine platiné et le vase qui les renferme dans l'appareil de Kolhbrausch doivent être soigneusement lavés à l'eau distillée après chaque opération et maintenus dans ce liquide pendant leur intervalle. Pour assurer le bon fonctionnement de la pile à hydro-

gène de l'appareil de mesure des forces électromotrices il faut avoir soin de faire un lavage à l'eau distillée après chaque opération et de les maintenir toujours dans une atmosphère d'hydrogène.

Ces règles élémentaires sont très faciles à appliquer et elles permettent, si elles sont scrupuleusement observées, d'avoir des appareils de mesure en très bon état. Il est d'ailleurs très facile de contrôler de temps en temps l'exactitude des déterminations que l'on fait avec un montage donné en effectuant des mesures témoins sur des solutions étalons.

CHAPITRE II

Oxydation et décomposition de la glycérine sous l'action des rayons ultra-violets

Formule et constitution de la glycérine. — Oxydation de la glycérine par les agents chimiques. — Action de l'eau oxygénée. — Electrolyse de la glycérine. — Oxydation par l'ozone. — Oxydation de la glycérine par la bactérie du sorbose de Gabriel Bertrand. — Production de l'aldéhyde glycérique par l'action des rayons ultra-violets sur la glycérine en solution alcaline. — Produits secondaires. — Action de la lumière solaire sur la glycérine. Oxydation de la glycérine par les rayons ultra-violets. — Décomposition de la glycérine par les rayons ultra-violets. — Actions combinées de l'eau oxygénée et des rayons ultra-violets sur la glycérine. — Conclusions générales. —

Formule et constitution de la glycérine. — La glycérine est un alcool polyatomique, c'est-à-dire un corps neutre formé de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, susceptible de s'unir directement aux acides monobasiques, suivant plusieurs rapports pour donner plusieurs composés neutres formés avec élimination de molécules d'eau (1).

(1) Les alcools polyatomiques ont été étudiés par M. Berthelot. (A. d. S. 42 1111-1856) M. Berthelot et Jungfleisch t. I, p. 294

Sa formule brute est $C^3H^8O^3$. Elle se développe suivant le schéma : CH_2OH — $CHOH$ — CH_2OH qui indique que la glycérine est deux fois alcool primaire, une fois alcool secondaire et qu'elle dérive du propane normal CH_3 — CH_2 — CH_3. Cette constitution nous montre qu'elle est le premier alcool polyatomique où se trouvent réunis les groupements — CH_2OH et = $CHOH$ qui forment l'édifice moléculaire des polyalcools dont on connaît l'importance pour l'étude de la chimie des sucres. La présence de ces radicaux explique les réactions de décomposition et d'oxydation de la glycérine que nous allons résumer avant d'aborder l'exposé de nos expériences sur l'action des rayons ultra-violets sur ce composé. C'est en effet la plus ou moins grande facilité avec laquelle les agents de deshydrogénation enlèveront l'hydrogène à ces groupements alcooliques qui réglera l'obtention à partir de la glycérine des corps prévus par la théorie à savoir : un alcool diatomique aldehyde monoatomique, un alcool monoatomique aldehyde diatomique, un aldehyde triatomique (1). Nous verrons par la suite combien il est délicat de règler avec précision ces deshydrogénations qui se compliquent presque toujours de déshydratations, d'oxydations et même de phénomènes de dédoublement provoqués par la fixation de l'Oxygène sur le Carbone, avec production d'une série

(1) Ces fonctions aldéhydiques peuvent être primaire ou secondaire suivant que l'hydrogène aura été enlevé à un groupement — CH 2 OH ou = CH OH.

de corps aboutissant à la formation d'anydride carbonique et d'eau.

Oxydation de la glycerine par les agents chimiques. — En oxydant la glycérine par le permanganate en solution faiblement alcaline à une température voisine de 2°. Campani et Bizzari (1) obtinrent comme produits de la réaction, l'acide carbonique, les acides oxalique, formique, acétique et propionique et enfin l'acide tartronique COOH — CHOH — COOH corps à la fois acide bibasique et alcool secondaire.

Benedict et Zsigondy (2) obtinrent de l'acide carbonique et de l'acide oxalique suivant la formule :

$$C^3H^8O^3 + O^6 = 3H^2O + CO^2 + C^2O^4H^2$$

en oxydant par le permanganate en solution fortement alcaline et à 18° ou 20° C. Si au contraire l'oxydation se fait en liqueur sulfurique tiède, il y a formation quantitative d'acide formique et d'anhydride carbonique (3).

L'emploi comme agent d'oxydation de l'acide nitrique étendu a donné lieu à la formation des acides glycérique oxalique, formique, glycolique, glyoxylique (4) que nous retrouverons toujours dans les réactions de cet ordre, soit comme produits principaux, soit comme produits secondaires.

(1) *Gazz. chim. ital. 12.* 1.
(2) *Chem. Zeit. 9.* 975.
(3) Perdrix. B. S. ch. *3.* 17 1897, p. 100.
(4) Heinz. *Ann. d. Ch. et Pharm.* 1869. Cet auteur a constaté aussi la formation d'acide tartrique. Ce corps prend naissance sans doute par la fixation d'acide carbonique sur l'acide glycérique naissant.

Sam. P. Sadtler (1) en ajoutant avec précaution de l'acide azotique fumant à de la glycérine à 50 % obtint les acides glycérique, oxalique et tartronique.

Cette étude fut reprise par Przylyteck (2) qui a toujours obtenu principalement l'acide glycérique. Cet auteur a cru à la formation possible du glucose dans cette réaction. Il admettait, en effet, la production d'aldehyde glycérique avant celle de l'acide glycérique. Cette aldehyde pourrait se condenser et donner un sucre en C6. La présence dans certaines expériences d'acides mannitique et saccharique qui tous les deux dérivent du glycose par oxydation vient à l'appui de cette manière de voir quoique à notre avis, une pareille condensation en milieu nitrique même étendu nous paraisse bien improbable.

Néanmoins Fischer et Tafel (3) ont pu mettre en évidence, dans des conditions identiques, la formation d'aldehyde glycérique ou de dioxyacétone en chauffant au bain-marie pendant cinq à dix minutes un mélange de 50 grammes de glycérine et de 100 grammes d'acide azotique étendu.

Le Brome agit sur la glycérine en solution diluée en vase clos à 100° en donnant de l'acide glycérique (4). La production de cet acide n'a pas lieu si l'opération se fait en absence d'eau, on obtient alors l'acroléine qui est un

(1) *Ber. der d. chem.* t. VIII, 1456, 1876.
(2) B. S. C. 36 1881, p. 145.
(3) *Ber. der. d. chem.* 20 p. 1088, 1888.
(4) BARTH. *Ann. d. chimie et ph.* 1862.

produit de deshydratation de la molécule de la glycérine. Fischer et Tafel (1) en faisant agir 15 parties de Brome sur un mélange de 10 parties de glycérine, 60 parties d'eau et 35 parties de carbonate de soude, à la température de 10° pendant 1/2 heure ont obtenu le glycérose qui est un mélange d'aldéhyde glycérique CH_2OH — CHOH — CHO et de dioxyacétone CH_2OH — CO — CH_2 OH. D'après Wohl et Neuberg (2) le glycerose ainsi obtenu ne serait pas un mélange des deux aldéhydes prévues par la théorie, mais de la dioxyacétone presque pure. Quoiqu'il en soit c'est ce produit d'oxydation de la glycérine par l'hypobromite de sodium que Fischer et Tafel ont pu condenser en présence des alcalis à 0° pour obtenir des sucres synthétiques à 6 atomes de carbone. Le mélange de ces deux composés que l'on désigne sous le nom de glycérose et qui constitue les sucres en C^3 ou trioses avait été préparé pour la première fois par Grimaux. On obtient en effet l'aldéhyde glycérique mélangé avec un peu de dioxyacétone en oxydant lentement la glycérine par le noir de Platine (3). Les deux réactions qui se passent peuvent être représentées par les formules suivantes :

$$CH^2OH — CHOH — CH^2OH + O = H^2O + CH^2OH — CHOH — CHO$$

et

$$CH^2OH — CHOH — CH^2OH + O = H^2O + CH^2OH — CO — CH^2OH$$

(1) *Ber. der d. chem.* t. *20*, p. 3384, 1888.
(2) *Ber der d. chem. 33* 3095.
(3) GRIMAUX B. S. C. 49. 1888, p. 251;

L'oxydation catalytique de la glycérine ne donne pas toujours des produits d'oxydation directe. C'est ainsi que Trillat (1) en faisant passer de la glycérine, entraînée sous pression réduite sur une spirale de Platine portée au rouge a obtenu la formation de glyoxal et d'aldéhyde formique en même temps que de l'acroléine. Il faut pour qu'une pareille réaction puisse se produire qu'il y ait eu scission préalable de la molécule de la glycérine en (—CH_2OH) et (— CHOH — CH_2OH). L'une de ces parties donnant par oxydation H—CHO l'aldéhyde formique et CHO—CHO le glyoxal.

D'après Senderens (2) on obtient une décomposition catalytique de la glycérine en acroleine, acide oxalique acide carbonique, oxyde de carbone et polyglycérides (3) en distillant la glycérine avec de l'alumine ou du sulfate d'alumine. Le chauffage de solutions aqueuses de glycérine en présence de cuivre donne lieu à la formation d'acide formique (4). L'oxydation de la glycérine en solution alcaline par différents oxydes métalliques fut réalisée par un certain nombre d'auteurs. Kiliani (5) obtint l'acide glycolique en faisant agir l'oxyde d'argent sur la glycérine légèrement alcalinisée. J. V. Nef (6) en étudiant la même réaction put caractériser les acides oxalique et formique et l'anhydride carbonique. L'ac-

(1) B. S. C. 1903, p. 43, vol. 29:
(2) B. S. C. 1908 (3) p. 803 et 828.
(3) Les polyglycérides résultent de la déshydratation externe de deux ou plusieurs molécules de glycérine.
(4) TRAUBE *Ber. du d. chem. 43*, p: 763, 1910
(5) *Ber der d. chem. 16* p. 1414, 1884.
(6) B. S. C. 1909. p. 287 t. 6.

tion du bioxyde de Mercure et de l'hydrate de Baryte sur de la glycérine bouillante donne naissance à de l'acide glycérique. Le rendement en acide glycérique de cette réaction qui fut étudiée par Bornstein (1) est de 45 % de la glycérine employée. On obtient un rendement très bon en acide formique à partir de la glycérine en la soumettant à l'action de l'oxyde pur de Plomb en présence d'un alcali fixe ou de la Chaux (2). Enfin il faut signaler à côté de ce mode d'oxydation relativement violent l'action plus ménagée du chlorure d'argent qui transforme les solutions alcalines de glycérine en acide glycérique (3). Le nitrate de bismuth d'après Causses (4) transforme la glycérine en acide menonalique.

Action de l'eau oxygènée. — L'action du bioxyde d'hydrogène sur la glycérine doit attirer d'une façon toute spéciale notre attention. On sait que l'eau oxygénée peut agir sur les corps en se détruisant et en oxydant ou réduisant le composé sur lequel s'exerce son action. Mais elle peut d'autre part fonctionner comme un acide faible et donner des corps dérivant de la formule type H—O—O—H plus ou moins stables de même qu'elle peut provoquer de véritables réactions d'hydrolyse.

C'est donc à un ensemble de réactions auquel on doit s'attendre lorsqu'on fait agir ce réactif sur un composé

(1) *Ber. der d. chem. 18 p.* 3357 1886
(2) Glaser et Moransky *Mon. fur. chem.* 10 578
(3) Cazeneuve A. d. S. *122* 1206.
(4) Behal et Valeur. Traité de chimie organique. T. I, p. 866.

organique. Il nous paraît intéressant de rapprocher les résultats de l'action de l'eau oxygénée sur la glycérine de ceux que nous avons obtenus avec les rayons ultra-violets. Il est fort possible, en effet, si on est amené à tenter une explication de certaines réactions de la physiologie et de la chimie végétale par l'action de la partie ultra-violette du spectre solaire sur certains composés que l'eau oxygènée joue un rôle analogue et que dans beaucoup de cas on ait à admettre comme parfaitement plausible l'action combinée de ces deux facteurs de transformation. Fenton et Jackson (1) montrèrent en faisant agir l'eau oxygénée sur la glycérine en présence de sulfate ferreux qu'il y avait formation d'aldehyde glycérique et d'acide glycérique.

En employant la même méthode Pasturau (2) obtint une transformation complète de la glycérine en aldéhyde formique et acide formique. Jean Effront (3) en distillant de la glycérine en présence d'un excès d'eau oxygénée ajoutée par portions, obtint un poids d'acide formique correspondant à 99,8 o/o du poids de la glycérine employée. En étudiant de plus près la marche de cette réaction il observa la formation d'acide glycérique et d'acide glycolique. La présence de ces deux corps lui permit de conclure à une oxydation graduelle de la glycérine par l'eau oxygénée, oxydation dont les étapes

(1) Proc. Chem. Society, 1889 et J. Chem. Society, t. 75.
(2) B. S. C. (5) 1909, p. 307.
(3) B. S. C. (4) t. XI et t. XII, N° 14, p. 744.

peuvent être représentées par les formules suivantes :

$$\begin{array}{l} CH^2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH^2OH \\ \text{glycérine} \end{array} + 2O \longrightarrow \begin{array}{l} CH^2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \\ \text{acide glycérique} \end{array} + H^2O$$

$$\begin{array}{l} CH^2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \\ \text{acide glycérique} \end{array} + O \longrightarrow \begin{array}{l} CH^2OH \\ | \\ COOH \\ \text{acide glycolique} \end{array} + \begin{array}{l} H-COOH \\ \text{acide formique} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH^2OH \\ | \\ COOH \\ \text{acide glycolique} \end{array} + 2O \longrightarrow CO^2 + \begin{array}{l} H-COOH \\ \text{acide formique} \end{array} + H^2O$$

En somme les auteurs qui se sont occupés de cette question ont tous conclu à la formation de produits d'oxydation plus ou moins profonde de la molécule de glycérine soumise à l'action du bioxyde d'hydrogène.

Electrolyse de la glycérine. — J. Van Deen, Perls, Werther en électrolysant des solutions de glycérine (1) observèrent la formation de corps réducteurs parmi lesquels Werther crut reconnaître l'acroléine.

Cette étude fut reprise par Renard (2) qui obtint, en soumettant la glycérine additionnée de 2/3 de son volume d'eau acidulée au vingtième par l'acide sulfurique à l'action de l'oxygène électrolytique, toute une série de composés qu'il identifia à l'acide formique, l'acide

(1) Perls. J. J. prakt. chem. LXXXVIII, p. 148, 1862
(2) A. d. S. t. 31 et 32, 1875 et 1876.

acétique, l'acide glycérique et sans doute le trioxyméthylène et l'aldéhyde glycérique. Bartholi et Pauasogli (1) en en électrolysant de la glycérine acidulée par 1 volume d'acide sulfurique à 20 % purent caractériser dans leurs liquides d'expériences les acides formique et glycérique et le trioxyméthylène. Ces auteurs observèrent en outre que le rendement de ces différents produits était variable suivant la nature des électrodes et que notamment l'électrolyse avec électrodes de Platine donnait lieu à la formation d'une quantité très forte d'acide formique.

Ils signalèrent aussi la présence d'un composé présentant les propriétés du glucose. Un corps analogue fut aussi trouvé dans des conditions identiques par W. Loeb et L. Pulvermacher (2) qui crurent pouvoir l'identifier à un pentose : l'arabinose inactive. Dans leurs expériences W. Loeb et Pulvermacher caractérisèrent le formol, l'acide formique, l'acide carbonique et l'oxyde de carbone parmi les produits de décomposition électrolytique de la glycérine (3).

Oxydation de la glycérine par l'ozone. — L'action oxydante de l'ozone fut expérimentée sur la glycérine par un certain nombre d'auteurs. C'est tout d'abord en 1863, Gorup-Desanez (4) qui obtint en faisant agir l'o-

(1) *Gaz. chim. ital.* t. 13, p. 287, 1884.

(2) Bioch. *Zeit*, t. 17, p. 343, 1909.

(3) Ils ont signalé aussi la présence d'acides, sans doute les acides tartroniques et trioxyglutarique.

(4) Ann. d. chem. und Pharm. Février 1863.

zone sur de la glycérine alcaline les acides carbonique, formique et proponique à l'état de sels alcalins.

Otto (1) fit passer 26 heures un courant d'air ozonisé représentant un volume de 370 litres contenant 40 gr. d'ozone dans des solutions de glycérine à 5 %. Une série d'expériences était faite à la température du laboratoire, l'autre à 50°. Il observa dans les deux cas la formation de corps aldéhydiques et d'acides. Il nota que la production d'acide était plus considérable à chaud qu'à froid, mais il ne spécifia pas la nature des différents composés qui pouvaient prendre naissance dans ses expériences.

D'après Harries (2) l'oxydation de la glycérine par l'ozone donnerait lieu à la formation d'aldéhyde glycérique ou de dioxyacétone qui sont les deux isonières.

Oxydation de la glycérine par la bactérie du Sorbon de Gabriel Bertrand. — Les bactéries du Sorbose fut découverte par Gabriel Bertrand (3) dans le jus de Sorbes et d'un certain nombre de fruits parmi lesquels on peut citer les cerises et les pommes qui contiennent de la Sorbite. Il l'isola pour la première fois du suc de baies de Sorbier fermenté par la levure et filtré à travers une bougie de porcelaine. L'étude biochimique de ce microorganisme fut des plus intéressantes. Elle est : « l'égal d'un réactif à l'aide duquel il est possible d'ob-

(1) Ann. d. Chimie et de Physique (7) 13. 1898 p. 135.
(2) *Ber der d. chem. t.* XXXIII 1900 vol. 3 p. 3095.
(3) Etude biochimique de la bactérie du Sorbose. (*Thèse Faculté des sciences* Paris 1904).

tenir une quantité de corps nouveaux » et M. Gabriel Bertrand qui entreprit l'analyse systématique de son action sur les hydrates de carbone et leurs dérivés obtint un certain nombre de résultats d'un très beau intérêt biologique. Ce savant en cultivant la bactérie du Sorbose à la surface de solutions nutritives glycérinées remarqua l'apparition d'un pouvoir réducteur de ces liquides. Il put isoler de ces cultures, faites dans des conditions spéciales (1) un produit cristallisé qu'il identifia à la dioxyacétone. La bactérie du Sorbose a donc une action oxydante sur la glycérine. Le produit de cette oxydation est nettement défini et sa formation peut se représenter par la formule suivante :

$$CH^2OH - \underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} - CH^2OH + O = CH^2OH - CO - CH^2OH + H^2O$$

Berthelot (2) avait déjà signalé la formation d'une substance réductrice au dépens de la glycérine sous l'action d'agents biochimiques. C'est en abandonnant des solutions aqueuses de glycérine dans des flacons ouverts et au contact de tissus animaux, notamment des testicules, qu'il observa la production d'un corps réducteur, fermentessible et brunissant sous l'influence des

(1) Ensemencement de la bactérie sur un decocté de levure ne renfermant que 5 % d'extrait et additionné de 5 % de glycérine. Durée de la culture : 20 jours à 30° dans des matras stérilisés et sous une épaisseur de liquide de 3 cm. environ.

(2) Ann. de Chimie et de Physique 3e série 1857 p. 363.

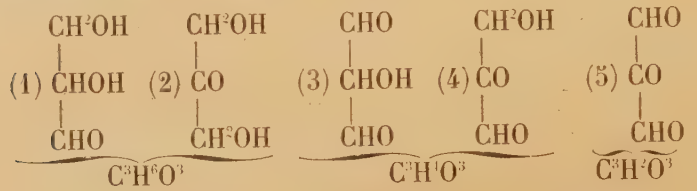
alcalis. Bertrand qui reprit cette expérience (1) démontra que les testicules, dans certains cas, apportent des microbes particuliers agissant comme la bactérie du Sorbose.

Action sur la glycérine du Thyrothrix tenuis. — La bactérie du Sorbose n'est pas la seule bactérie capable d'une oxydation ménagée de la glycérine. Fernbach (2) en cultivant le Thyrothrix tenuis sur des milieux minéraux glycérinés obtint de la dioxyacétone. Il observa en outre, comme d'ailleurs Bertrand l'avait déjà vu pour la bactérie du Sorbose, que la dioxyacétone formée disparaissait peu à peu au bout d'un certain temps. Il put caractériser dans ses milieux de cultures les produits de cette décomposition qui sont le méthylglyoxal, l'aldehyde formique et l'acide acétique. Il faut noter à propos de l'action de ce microorganisme que Péré (3) avait observé la formation d'un composé réducteur qu'il crut pouvoir identifier à l'aldéhyde glycérique, en cultivant sur milieux minéraux glycérinés ne contenant d'azote qu'à l'état d'azote ammoniacal le Thyrothrix tenuis, le Bacillus subtilis et le Bacillus mesentericus vulgatus.

Résumé. — comme nous l'avons écrit au début de ce chapitre, la présence dans la molécule de la glycérine

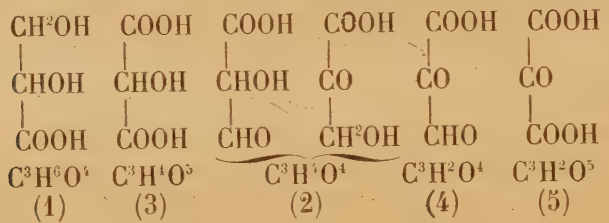
(1) B. S. C. (3) 27. 1902. p. 79
(2) A. d. S. t 151 p. 1004. 1910
(3) Ann. Inst. Pasteur t x. 1896 p. 417

de deux groupements alcool primaire et d'un groupement alcool secondaire, fait prévoir un grand nombre de produits d'oxydation de ce corps. Si on envisage tout d'abord une simple action de deshydrogénation, avec départ de 1 molécule d'eau, la théorie admet la formation de composés à fonctions aldéhydiques répondant au schéma suivant :



Ces formules (1) et (2) représentant l'aldéhyde glycérique et la dioxyacétone.

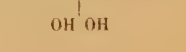
Si l'oxydation est poussée plus loin que la simple deshydrogénation, si l'oxygène se fixe sur la molécule on peut alors obtenir théoriquement les produits suivants qui possèdent une ou plusieurs fonctions acides.



parmi lesquels se trouvent (1) : l'acide glycérique (1), l'acide tartronique (3), l'acide mésoxalique (5).

---

(1) L'acide mésoxalique contient toujours un molécule d'eau qu'on ne peut lui enlever sans le détruire. Ondoit le considère comme un hydrate de citone et lui donne alors la formule :



Une oxydation plus vive, provoque la rupture de la molécule et on obtiendra alors les acides carbonique, formique et oxalique. Mais à côté de ces réactions d'oxydation, il peut, suivant les conditions du milieu se produire des deshydratations avec départ de molécules d'eau au dépens d'une ou plusieurs molécules de glycérine. On comprend alors comment, tous les auteurs qui se sont occupés de l'action des agents d'oxydation chimiques ou biochimiques sur la glycérine ont toujours trouvé un grand nombre de produits et des rendements relativement faibles pour chacun d'eux, ainsi que nous l'avons vu précédemment (1).

Dans notre étude de l'action des rayons ultra-violets sur la glycérine nous nous sommes heurté aux mêmes difficultés. Les corps que nous avons pu caractériser, se sont toujours formés en petite quantité dans des mélanges d'une très grande complexité. Il faut d'ailleurs toujours, s'attendre à trouver de semblables difficultés dans l'étude des actions des rayons ultra-violets, actions dont nous avons montré la grande diversité au cours de notre introduction.

Production de l'aldéhyde glycérique par l'action des rayons ultra-violets sur la glycérine. — Nous avons expérimenté l'action des rayons ultra-violets,

(1) Exception faite pour les réactions brutales qui donnent naissance aux produits ultimes des oxydations et qui sont alors quantitatives. Citons comm exemple : l'oxydation par le permanganate de potassium en solution sulfurique tiède, l'action de l'oxyde puce de plomb en présence d'alcalis fixes.

émis par la lampe à mercure en quartz montée sur un courant de 110 volts.

La glycérine fut toujours employée en solutions aqueuses à des concentrations variant de 1 à 10 %. Les durées de l'irradiation furent très différentes. Dans certaines expériences les liqueurs subirent l'action des rayons ultra-violets pendant 6 heures, dans d'autres le temps d'exposition atteignit 7 jours environ. Les solutions de glycérine étaient placées dans des cuves de porcelaine situées exactement sous les lampes et à des distances suffisamment grandes pour que la température des liquides ne dépassât point 20° à 25°. Le volume des solutions était maintenu constant par des additions d'eau distillée. D'autre part, par de fréquentes agitations nous nous efforcions d'avoir toujours des liquides parfaitement homogènes. Voici à titre d'exemple la description complète d'une de nos expériences : 1.000 cmc. d'une solution à 10 % de glycérine dans l'eau distillée furent exposés par moitié dans deux cuves de 500 cmc. de capacité placées sous deux lampes Westinghouse Cooper-Hewitt de 110 volts montées parallèlement. Au bout de 24 heures d'irradiation à 20°-25° c. pendant lesquelles les pertes d'eau par évaporation furent compensées à l'aide d'eau distillée, l'opération fut arrêtée. Les liqueurs parfaitement claires possèdaient une réaction acide au tournesol, elles réduisaient rapidement et à froid la liqueur cupro-potassique et elles étaient sans action sur la lumière polarisée. Après évaporation sous pression

réduite à une température inférieure à 50° nos liquides d'expériences se présentaient sous la forme d'un sirop incolore. Le liquide distillé, ainsi que le liquide d'un flacon laveur placé entre la trompe à eau et l'appareil à distillation n'étaient pas acides au tournesol et n'avaient aucune action sur le réactif à la fuschine bisulfitée caractéristique de la fonction aldéhyde.

Ce sirop fut mélangé avec 1 cmc. de phénylhydrazine pure et 1 cmc. d'acide acétique étendu de son volume d'eau puis abandonné pendant 24 heures à la température du laboratoire. Au début de l'opération un louche se produisit et peu à peu il se forma une poudre jaune que l'on put isoler par filtration sur filtre durci. Cette poudre cristalline après avoir été lavée à l'eau froide et desséchée fut dissoute dans le benzène bouillant d'où elle cristallisa par refroidissement. Le point de fusion (1) de ces cristaux était de 142°-143° et se maintenait constant après plusieurs cristallisations successives dans le benzène.

L'alcool, l'acétone, l'acide acétique dissolvaient ce composé avec beaucoup de facilité surtout à chaud. Les caractères de solubilité de cette osazone, son mode de formation nous ont permis de l'identifier à la glycérosazone qui caractérise le glycérose.

Une partie du sirop dans lequel nous avons pu mettre en évidence la présence du glycérose fut mise en

(1) Fusion instantanée sur bloc Maquenne par le procédé Gabriel Bertrand.

contact avec un excès d'alcool absolu additionné de deux volumes d'éther. Après une vigoureuse agitation suivie d'un repos, le liquide éthéro-alcoolique fut décanté puis évaporé à basse température. Le résidu de cette évaporation était sirupeux, sèché dans le vide sulfurique, il ne cristallisa pas.

Cet essai d'extraction en nature de l'aldehyde glycérique ou de la dioxyacétone formée pendant l'action des rayons ultra-violets, n'ayant pas réussi, nous avons essayé de former un composé avec le bisulfite de soude(1). A cet effet, nous avons mélangé une autre partie du sirop provenant de la concentration dans le vide des liquides d'une de nos expériences avec son volume d'une solution concentrée de bisulfite de soude. Le mélange, même après refroidissement dans un mélange réfrigérant de glace et de sel marin ne laissa déposer aucun cristaux. L'absence de combinaison bisulfitique semble indiquer que le glycérose que nous avons caractérisé ne contient pas de dioxyacétone. Il serait néanmoins téméraire d'affirmer l'absence de ce composé car on connaît la facilité avec laquelle la glycérine empêche les cristallisations et il faut retenir que toujours dans nos expériences nous nous sommes trouvés en présence d'un excès de glycérine non entré en réaction.

Réaction caractéristique de l'aldéhyde glycérique. — Wohl et Neuberg (2) ont décrit la réaction suivante qui permet de

(1) La dioxyacétone donne un composé cristallisé avec le bisulfite de soude. Cette combinaison ne se retrouve chez aucun des représentants actuels des corps de la classe des sucres.

(2) *Ber der d. chem.* t. 36 1903. p. 1933.

de séparer qualitativement la dioxyacétone de l'aldéhyde glycérique.

Si, à une molécule d'aldéhyde glycérique dissoute dans 10 parties d'eau, on ajoute deux molécules de phloroglucine en solution dans 20 parties d'eau tiède et 2 à 3 gouttes d'acide sulfurique pure à 66° B, il se produit au bout d'une dizaine d'heures à la température du laboratoire une combinaison répondant à la formule $C^3H^6O^3 + 2\,(C^6H^6O^3) - H^2O$

Cette combinaison $C^{15}H^{16}O^8$ se présente sous la forme de paillettes blanches se colorant au bout de quelque temps et infusibles à 280°. Elles sont solubles dans l'eau chaude, la soude étendue, l'alcool, l'acétone, la pyridine, l'acide acétique, l'acétate d'éthyle. En revanche, elles sont insolubles dans l'éther et la ligroine et peu solubles dans le chloroforme, le sulfure de carbone, la benzine. Dans les conditions que nous venons d'exposer la dioxyacétone ne se combine pas à la phloroglucine.

Recherche de l'aldéhyde glycérique dans le glycérose provenant de nos expériences. — Cette réaction a été appliquée à l'étude de nos liquides d'expériences en opérant comme il suit. A 2 cmc. d'une solution de glycérose à analyser, nous avons ajouté dans un tube à essais 1/2 cmc. d'une solution saturée à froid de phloroglucine et une trace d'acide sulfurique pur. Après quelques minutes de contact à la température du bain-marie bouillant, nous avons observé la formation d'un louche puis d'un précipité floconneux qui se rassemble à la partie inférieure du tube.

Ce précipité filtré sur filtre dur, puis lavé à l'eau froide et avec un mélange alcool éther fut desséché

dans le vide sulfurique. Il était formé par une poudre blanche se colorant vers 200° sur le bloc Maquenne mais ne fondant pas même vers 290°. Comme, d'autre part, cette poudre était insoluble dans l'éther et soluble dans l'alcool, nous l'avons identifiée à la combinaison de la phloroglucine et de l'aldéhyde glycérique dont elle possède tous les caractères signalés par Wohl et Neuberg. L'application de la réaction découverte par ces auteurs nous permet donc d'affirmer que : sous l'action des rayons ultra-violets et dans les conditions d'expériences que nous avons indiquées, la glycérine en solution aqueuse est oxydée en donnant du glycérose contenant de l'aldehyde glycérique (1).

Action des rayons ultra-violets sur la glycérine en solution alcaline. — Nous avons étudié cette action de la façon suivante :

1000 cmc. d'une solution de glycérine à 10 % contenant 0 gr. 5 % de Na (OH) furent irradiés dans les conditions précédemment décrites pendant une durée de 24 heures. Au bout de ce temps, la liqueur fut neutralisée par de l'acide acétique dilué, puis concentrée dans le vide à basse température. Elle réduisait la liqueur de Fehling seulement à chaud.

Le sirop ainsi obtenu a été ensuite mélangé avec 1 cmc. de phenylhydrazine et 1 cmc. d'acide acétique à 50 % et placé à l'étuve à 40° pendant deux jours.

(1) Bierry Victor Henri et Albert Ranc A. d. S. 27 février 1911.

Le précipité qui se forma était de couleur jaune foncé et possédait un aspect résineux. Après l'avoir isolé par décantation et filtration, les eaux mères furent chauffées au bain-marie bouillant pendant une heure sans obtenir la formation d'autres dérivés hydraziniques. Le précipité fut lavé sur le filtre avec de l'alcool à 35° chaud dans lequel il était insoluble. L'alcool à 95° froid le dissout presque entièrement et cette solution précipita par addition d'eau un corps pulvérulent jaune. On les redissout dans un mélange d'alcool absolu et d'éther acétique qui laisse former par évaporation lente des cristaux jaunes que l'on peut isoler et dessécher dans le vide sulfurique. Après plusieurs recristallisations successives dans ce mélange de solvants, nous avons obtenu finalement une poudre cristalline jaune, soluble dans l'alcool, l'acétone, l'acétate d'éthyle, l'acide acétique insoluble dans l'éther et dont le point de fusion lent est de 159°. Nous avons identifié ce composé à la B acrosazone. La formation de ce corps nous montre donc la présence dans nos solutions alcalines de glycérine exposées à l'action des rayons ultra-violets de B. acrose. Vraisemblablement cette réaction doit se passer en deux temps. Il doit y avoir tout d'abord formation d'aldehyde glycérique et celle-ci se condense par aldolisation en présence de la soude étendue pour donner le B acrose. Cette manière d'expliquer la réaction que nos recherches mettent en évidence est d'ailleurs d'accord avec les expériences purement chimiques de Fischer et Ta-

fel (1). On sait en effet que ces auteurs ont réalisé la condensation du glycérose brut par l'action sur ce corps des alcalis étendus et froids et qu'ils ont obtenu ainsi le mélange de deux sucres à 6 atomes de carbone qui sont les A et B acroses.

Produits secondaires. — Dans les deux séries d'expériences que nous venons de décrire, nous avons pu caractériser deux corps : 1° L'aldehyde glycérique dans les expériences faites avec la glycérine neutre. 2° le B acrose dans celles faites en présence de soude. Ces deux composés ne sont pas les seuls qui prennent naissance, ainsi que nous le démontre la formation par action de la phenylhydrazine sur les liquides irradiés, de composés hydraziniques autres que la glycerosazone et le B acrosazone.

Si, en effet, après avoir isolé la glycérasazone brute, obtenue comme nous l'avons dit à partir des solutions de glycérine neutre, on porte le filtrat au bain-marie bouillant pendant une heure, de nouvelles osazones se forment. Nous n'avons jamais pu les isoler à l'état de pureté pour pouvoir en déterminer les constantes physiques nécessaires à leur identification. La présence de ces osazones est la preuve que pendant l'action des rayons ultra-violets sur la glycérine à basse température un certain nombre de réactions se produisent à côté de la principale qui consiste en une oxydation ménagée

(1) Ber. der d. chem. 20 3384.

avec production d'aldéhyde glycérique (1). Ces réactions secondaires aboutissent à la formation de corps à fonction aldehydique ou cétonique autres que la dioxyacétone et l'aldehyde glycérique. Ces corps peuvent être des corps à fonction alcool et aldehyde à deux atomes de carbone comme l'aldehyde glycolique CHO — CH_2OH ou à double fonction aldehyde comme le glyoxal CHO — CHO. Dans les deux cas ils proviendraient d'une réaction d'oxydation ménagée accompagnée d'une rupture de la chaine hydrocarbonée. L'obtention de corps possèdant à la fois le radical — CHO et le groupement — COOH peut être aussi envisagée. Ce serait le cas de l'acide glyoxylique COOH — CHO ou alors, en admettant que l'édifice moléculaire de la glycérine ne soit pas détruit, des corps de la formule COOH — CHOH — CHO ou son isomère COOH — CO — COOH qui peuvent être considérés comme le premier terme de la série des acides alcool aldéhyde à laquelle appartient l'acide glycuronique. La formation de composés de deshydrogénation de la glycérine répondant à la formule CH_2OH — CO — CHO est encore admissible. Ce corps qui est à la fois alcool, cétone et aldéhyde constituerait une osone, homologue inférieur des osones dérivées des sucres proprement dits.

Dans nos liquides d'expériences où se trouvent réunis peut-être tous les corps que nous venons d'énumérer et que prévoit la théorie, nous avons effectué un certain

(1) Il se forme aussi des corps à fonctions acides.

nombre de réactions colorées indiquées par Denigès pour les recherches de dérivés de la glycérine.

Réactions de Denigés. — Cet auteur (1) remarqua que la dioxyacétone se condense facilement en milieu sulfurique avec des composés phénoliques et certains alcaloïdes de l'opium pour donner des matières colorantes très stables. Voici la technique qu'il employa en se servant comme réactifs de la résorcine, du thymol, du B naphtol ou de la codéïne qui donnèrent d'excellents résultats :

On verse dans un tube à essai 0 cc. d'une solution alcoolique au 1/20 (1 gr. de phénol ou d'alcaloïde et 28 cc. d'alcool à 95°) du réactif employé et 0 cc. 4 de la solution de dioxyacétone dont le titre maximum est de 1 0/00. On ajoute exactement 2 c. d'acide sulfurique pur. Dans ces conditions on réalise le degré d'hydratation de l'acide qui permet le mieux la réussite de la réaction.

Les mélanges ainsi obtenus sont abandonnés à la température du laboratoire ou portés au bain-marie bouillant pendant 2 minutes. On observe alors la formation de colorations : violette ou sépia avec la morphine ou l'héroïne ; bleue avec la codéïne et ses homologues comme la dionine ; verte avec l'oxydimorphine rouge orangé avec la résorcine ; rouge sang avec le thymol ; verte fluorescente avec le B naphtol.

Denigès (1) admet que ces produits colorés proviennent de la condensation en milieu sulfurique du méthylglyoxal avec les phénols et alcaloïdes considérés. Le méthylglyoxal résultant lui-même d'une deshydratation interne de la dioxyacétone selon la formule

$$CH^2OH - CO - CH^2OH - H^2O = CH^3 - CO - CHO$$

Applications des réactions colorées de Denigès : — Nous avons préparé, selon les indications de Denigès,

(1) A. d. S. 1909 1er semestre p. 172

des solutions alcooliques au 1/20 de codéïne, de thymol, de résorcine et de B naphtol. En ajoutant à un mélange de 1 cm. de solution de glycérine après irradiation et de 1 goutte de ces réactifs, 2 cmc. d'acide sulfurique pur nous avons obtenu des colorations analogues à celles que nous venons de décrire. En prenant la précaution de faire l'addition d'acide sulfurique le long du tube à essai de façon à obtenir deux couches superposées on obtient à la limite de séparation des anneaux colorés. C'est ainsi qu'avec la codéine nous avons obtenu des anneaux bleu, violet, vert et que la liqueur agitée prit une teinte violette.

En somme, les réactions indiquées par Denigès peuvent se reproduire dans nos liquides expériences mais il nous est impossible d'en conclure à la présence certaine de tel ou tel composé. Tout au plus nous est-il permis de dire que ces réactions viennent dans une certaine mesure corroborer les considérations théoriques que nous avons développées et qui nous ont conduit à admettre la formation de composés ayant une constitution voisine de celle du methylglyoxal qui est le groupement fondamental des matières colorantes des réactions de Denigès.

Dans nos expériences avec des solutions de glycérine légèrement alcalinisées les mêmes réactions colorées ont pu être réalisées. Nous avons en outre trouvé dans l'alcool à 35° qui nous a servi au lavage de la B acrosozone brute ainsi que nous l'avons indiqué, une autre

osazone qui après plusieurs cristallisations successives dans l'alcool possèdait un point de fusion brusque vers 128 — 130°. Nous ne l'avons pas identifiée, mais sa présence indique la formation, à côté du B acroze, d'un composé capable de s'unir avec la phenylhydrazine.

Action de la lumière solaire sur la glycérine. — Cette étude fut entreprise par Duclaux (1) qui fit à ce sujet un certain nombre d'expériences pendant le mois d'août 1885. Ce savant observa qu'une solution de glycérine neutre exposée en plein soleil pendant 30 jours, reste neutre et ne fournit pas d'acides volatils. Il obtint au contraire de l'acide formique en opérant dans les mêmes conditions avec de la glycérine alcaline. D'autre part il put remarquer qu'une solution de glycérine à 92 o/oo mélangée avec une liqueur étendue et légèrement acide de chlorure d'or donnait à la lumière un dépôt d'or réduit. Il en est de même avec le nitrate d'argent alors qu'avec le chlorure de Platine on n'observe aucune réduction. Avec le nitrate mercureux ou le nitrate mercurique il se forme un léger dépôt de Mercure métallique. Ces recherches qui avaient été menées préalablement à une série d'autres études sur l'action de la lumière solaire sur les substances hydro-carbonées, ne furent pas poussées plus loin par Duclaux.

Ciamician (2) transforma la glycérine en glycérose en faisant agir la lumière solaire sur ses solutions aqueu-

(1) *Ann. Inst. agronomique* 1884-1885. t. 10 p. 239.
(2) Conférence faite devant la Société chimique 6 juin 1908.

ses en présence de quinone. Horstman Fenton et Jackson (1) ont également oxydé la glycérine à la lumière solaire sous l'action de l'air en présence de sulfate ferreux. Neuberg (2) obtint un résultat identique en employant les sels d'urane (3).

Nous avons essayé de reproduire l'action de la lumière solaire sur la glycérine en irradiant des solutions aqueuses de ce corps avec la portion du rayonnement de la lampe à mercure capable de traverser une plaque de verre de 0 mm. 9 d'épaisseur. On sait que cet écran supprime tous les rayons ultra-violets de longueur d'onde inférieure à 3.126 A. Il est donc facile de réaliser par son emploi des irradiations sensiblement analogues à celles qu'on obtiendrait en faisant agir la lumière naturelle.

500 cmc. de glycérine à 5 % placés dans une cuve de porcelaine recouverte par une plaque de verre de 9 dixièmes de millimètre d'épaisseur, sont exposés aux rayons ultra-violets du brûleur à mercure en quartz pendant 10 jours. Tout le temps de l'expérience la température

---

(1) Conférence faite devant la Société chimique 6 juin 1908, par Ciamician

(2) *Biochem. Zeit.* 1910

(3) L'action photocatalytique des sels d'uranyle a été mise en relief en 1908 par C. Neuberg (Bioch. Zeit 1908 p. 305) et plus récemment encore par Daniel Berthelot et Gaudechon (A. d. S. 30 janvier 1911). Il est intéressant de noter d'après Aghulon et Sazerac (A. d. S. 2 décembre 1912) que les sels d'urane (acétate et nitrate) sont susceptibles à des doses variant du 1/100.000 au 1/500 d'activer les oxydations dues au ferment acétique et à la bactérie du sorbose. Les phénomènes observés par ces auteurs sont provoqués par une activation de l'action des micro organismes et non à la superposition d'une oxydation non biochimique à une oxydation microbienne.

du liquide ne dépassa point 25° et il fut agité le plus souvent possible.

Après cette exposition la solution qui était restée claire, réduisait à froid la liqueur de Fhœling. Elle ne possèdait pas de réaction acide décelable au tournesol, elle était sans action sur la lumière polarisée.

Nous l'avons évaporée dans le vide à une température inférieure à 50° jusqu'à l'obtention d'un produit sirupeux. Pendant cette opération, nous n'avons pas observé la présence dans le distillat de produits acides ou à fonction aldéhydique. Le sirop résiduel fut mélangé avec 1 cmc. de phénylhydrazine pure et 1 cmc. d'acide acétique étendu de son volume d'eau.

Après 24 heures de contact à la température ordinaire il se forme un précipité cristallin. Nous avons purifié ces cristaux et nous les avons identifiés à des cristaux de glycerosazone comme dans nos expériences sur l'action globale des radiations de la lampe à mercure en quartz.

Le glycérose ainsi caractérisé par sa glycerosazone contient de l'aldehyde glycérique ainsi que nous nous en sommes assuré par l'épreuve au réactif de Wohl et Neuberg (1). Nous n'avons pu mettre en évidence la présence de dioxyacétone dans les solutions de glycérine ainsi exposées.

Cette expérience montre que le glycérose, sucre en C^3, produit d'oxydation du propane-triol, prend nais-

(1) *Ber. der d. chem.* t. XXXIIII, vol. 3, p. 3095

sance pendant l'irradiation de la glycérine par l'ultra-violet de grande longueur d'onde, aussi bien que sous l'action du spectre total émis par l'arc au mercure dans le vide.

L'ensemble des réactions qui peuvent se produire par l'action des radiations dont la longueur d'onde est inférieure à 3.126 A. doit être cependant moins compliqué que celui qui résulte de l'action de la totalité des rayons. Nous n'en voulons comme preuve que l'absence dans nos dernières expériences d'une acidité suffisante pour impressionner le papier de tournesol.

Oxydation de la glycérine par les rayons ultra-violets. — En résumé, les résultats que nous apportons en contribution à l'étude de l'action des rayons ultra-violets sur la glycérine font tous partie d'un processus général d'oxydation. En partant d'un corps à fonction alcool, on aboutit pendant l'action de ces agents à l'obtention de corps à fonctions aldéhydiques et acides parmi lesquels l'aldéhyde glycérique.

Nous nous sommes demandé si, en irradiant la glycérine dans des conditions très favorables à l'oxydation, on obtiendrait l'acide carbonique dernier terme de la combustion des matières ternaires. C'est en vue de solutionner cette question que nous avons fait l'expérience suivante :

Dans un ballon de quartz de 250 cmc. de capacité, nous avons placé 100 cmc. d'une solution de glycérine

à 1o %. Le col de ce ballon était bouché par un bouchon de liège, livrant passage à deux tubes ; l'un, plongeant jusqu'au fond du récipient ; l'autre au contraire débouchant à la partie supérieure du col. L'appareil ainsi monté, était placé entre deux brûleurs à mercure de 11o volts fonctionnant parallèlement. Par l'écartement des deux tubes lumineux, on pouvait règler la température du liquide ainsi irradié. Elle n'atteignit point 5o°.

Dès les premières minutes d'exposition on fit passer un courant d'air pur à travers la solution de glycérine en aspirant à l'aide d'une trompe à eau par l'intermédiaire du tube arrivant en haut du col du ballon. Avant de pouvoir entrer dans l'appareil par le tube plongeant dans la liqueur d'expérience l'air était purifié par un certain nombre de lavages. Pour ceci, nous l'avons fait circuler dans une série de flacons laveurs et de tubes à boules contenant dans leur ordre : de l'eau, de la lessive de potasse, de l'eau, de l'acide sulfurique pur, de l'eau, de l'eau de baryte et de l'eau. Il ne pouvait donc pénétrer dans le ballon de quartz que de l'air privé de poussière et d'acide carbonique.

A sa sortie de l'appareil, l'air devait passer dans trois flacons. Le premier contenait une petite quantité d'eau distillée, le second de l'eau de baryte à 5 %, le troisième du chlorure d'or au 1/1oo.

Quand on opère dans ces conditions, au bout de peu de temps, le liquide du laveur à l'eau de baryte à 5 % commence à se troubler puis, finalement il se forme un

précipité de carbonate de Baryte qui démontre la présence d'acide carbonique dans l'air à la sortie du ballon. Le chlorure d'or au 1/1oo est un réactif de l'oxyde de carbone qui le réduit à froid en produisant une coloration pourpre, puis un fin précipité se dépose rapidement. Armand Gautier (1) l'a employé pour reconnaître l'oxyde de carbone mélangé à l'air à condition que celui-ci soit privé de poussières et d'autres gaz réducteurs. C'est précisément le cas qui se réalisa dans nos expériences. Ce réactif pouvait donc être utilisé pour rechercher l'oxyde de carbone dans l'air sortant de notre ballon d'expérience. Son emploi n'a donné qu'un résultat négatif. Dans ces conditions d'opération, l'action des rayons ultra-violets sur la glycérine ne donne pas lieu à la formation d'oxyde de carbone. Le premier flacon laveur où passe l'air à analyser ne renferme que quelques centimètres cubes d'eau distillée. Après l'opération qui dura 48 heures nous avons constaté que cette eau n'était pas acide au tournesol et qu'elle ne recolorait pas le bisulfite de rosaniline. D'autre part, comme la liqueur du ballon était devenue acide et qu'elle réduisait le réactif cupro-potassique nous avons conclu que l'oxydation de la glycérine par le passage à travers ses solutions d'un courant d'air en présence des rayons ultra-violets donnait naissance à des corps acides et aldéhydiques et à de l'acide carbonique.

(1) A. d. S., 1898, 126. p. 871

Decomposition de la glycérine par les rayons ultra-violets : — En augmentant considérablement l'intensité du rayonnement ultra-violet par l'emploi de la lampe à mercure à 500 volts que nous avons précédemment décrite on obtient la décomposition de la glycérine avec formation d'aldéhyde formique.

Pour réaliser cette décomposition nous avons opéré de la façon suivante :

100 cmc. d'une solution de glycérine pure à 10 % dans l'eau distillée sont placés dans un ballon de quartz à une distance de 10 cm. des deux tubes lumineux d'une lampe à mercure marchant à l'air libre au régime de 380 volts et 3 ampères.

La température de la solution d'expérience atteint rapidement 80° et déjà au bout de 5 heures d'irradiation il y a production d'une légère coloration jaune.

Les liqueurs, ainsi irradiées, pendant un temps beaucoup moins long qu'avec l'emploi d'une lampe à 110 volts, possèdent nettement l'odeur de l'aldehyde formique. Nous avons caractérisé la présence de ce corps en utilisant la réaction de recoloration de la fuschine bisulfitée sulfurique et la réaction de Trillat. La technique complète de ces deux réactions sera donnée au cours du chapitre suivant.

Réaction de Legal. — A côté du méthanal nous avons pu montrer la présence d'autres corps à fonction aldéhydique en employant la réaction colorée de Legal caractéristique d'un grand nombre de composés possédant ce groupement et qui

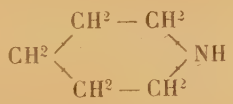
ne se réalise pas avec la glycérine et l'aldehyde formique (1).

Si en effet, on ajoute à 3 cc. de la solution de glycérine irradiée 5 à 6 gouttes de nitroprussiate de soude à 10 %, 3 gouttes de lessive de soude à 36° B et 10 gouttes d'acide acétique glacial, on voit apparaître une belle coloration rouge violacée.

Les trois réactions que nous avons ainsi utilisées, réaction de Trillat, réaction du bisulfite de rosaniline et réaction de Legal ne se produisent pas avec la glycérine avant irradiation, ainsi que nous nous sommes assuré par des expériences témoins.

Réaction de Lewin.— Lewin a décrit (2) une réaction colorée caractéristique d'un certain groupe de corps à fonction aldehydique, parmi lesquels se trouve l'acroléïne, qui nous a permis de pousser un peu plus loin l'analyse de nos liquides d'expériences.

Si à un mélange de pipéridine pure :



avec une solution de nitroprussiate de soude à 5 %, on ajoute de l'acroléïne on obtient une liqueur colorée en bleu gentiane. Cette coloration est bleu intense avec des solutions aqueuses d'acroléine à 1 pour 100, bleu pur pour des concen-

---

(1) Deniges. *Chimie analytique.* La réaction de Legal est caractéristique du groupement (CH3-CO) à condition que la valence du carbonyle soit saturée par un radical hydrocarboné gras ou aromatique. La coloration obtenue est rouge avec un radical de la série grasse et bleue avec un radical de la série aromatique.

(2) *Ber der d. chem.* p. 3388, 1899. Lewin s'est servi de cette réaction pour déceler l'acroléïne dans l'atmosphère d'une chambre. Le réactif pipéridine et nitroprussiate étendu sur un couvercle de creuset de porcelaine bleuit en effet sous l'influence de traces d'acroléïne dans l'air ambiant.

trations voisines de 1 pour 1.000 et bleu visible pour la teneur de 1 pour 2.000. On a une couleur verdâtre passant peu à peu au bleu verdâtre avec des liquides contenant 1 partie d'acroléine pour 2.500 parties d'eau. Enfin avec la proportion de 1 à 3.000 la réaction atteint sa limite de sensibilité et on n'obtient plus alors qu'une légère coloration verdâtre.

Par addition d'ammoniaque cette coloration bleue devient violette. La soude étendue la fait passer au violet rouge, l'acide acétique au vert bleuâtre, le bioxyde d'hydrogène au brun. La couleur brun rouille obtenue par l'action des acides minéraux bleuit par addition d'eau.

Une réaction analogue, mais beaucoup moins sensible, s'obtient avec l'acroléine si on remplace dans le réactif au nitroprussiate la pipéridine par la dimethylaniline. En poursuivant l'étude de cette réaction, Lewin montra que le mélange de piperidine et de nitroprussiate se colore en bleu par addition d'autres aldehydes que l'acroléine. C'est ainsi qu'avec l'aldehyde éthylique la réaction est nettement positive jusqu'à la concentration de 1 pour 12.000. La paraldehyde à 1 % donne une coloration bleue assez longue à paraître. L'aldehyde propionnique réagit aussi, mais très faiblement, il en est de même pour l'aldehyde cinnamique. Enfin il faut noter que la réaction de coloration indiquée par cet auteur ne se produit pas avec l'aldehyde formique, l'aldehyde isobutylique et le furfurol.

Cette réaction appliquée à notre solution et au produit de sa distillation sous faible pression ayant été positive, nous pouvons croire à la formation dans ces conditions propioniques, d'acroléïde ou d'aldéhyde éthylique.

Ainsi, à la réaction d'oxydation ménagée aboutissant à la formation d'aldehyde glycérique, se substitue une

réaction de décomposition lorsqu'on augmente l'intensité de la source des rayons ultra-violets employés. En réalité, peut-être y a-t-il, non pas remplacement, mais superposition d'une réaction à une autre, le méthanal provenant alors d'une scission de la chaine carbonée de l'aldehyde glycérique préalablement formée.

Actions combinées de l'eau oxygènée et des rayons ultra-violets sur la glycérine. — Nous avons essayé de réaliser la décomposition de la glycérine jusqu'au stade aldéhyde formique, non pas en employant une source de rayons ultra-violets d'une grande intensité comme la lampe à mercure de 500 volts, mais en combinant l'action de l'eau oxygénée et l'action des radiations émises par le brûleurs à 110 volts.

Nous avons exposé 110 cc. de glycérine pure en solution à 10 % dans l'eau distillée, placés dans un petit ballon de quartz entre deux lampes à mercure fonctionnant à l'air libre au régime de 60 volts et 3 ampères. La durée de l'irradiation fut de 6 heures à une température de 25° à 30°. Au bout de ce temps la recherche du méthanal a été effectuée dans une portion de la solution elle-même et dans le liquide provenant de sa distillation sous basse pression.

D'autre part nous avons photographié les spectres d'absorption de cette solution avant et après son expotion aux rayons ultra-violets. Nous avons employé la méthode de Victor Henri précédemment décrite, c'est-à-dire

que nous nous sommes servis d'un spectrographe en quartz et que les photographies des différents spectres d'une étincelle au fer ont été obtenues en faisant varier les épaisseurs de liquides et les durées de pose. Nous avons établi l'absorption en valeur A-B pour absolue pour différents groupes de raies de l'ultra-violet. Le coefficient de l'absorption K a été calculé d'après la formule $J^1 = J.\ 1o^{-Kd}$, l'épaisseur *d* étant exprimée en centimètres. Les variations de la concentration en ions hydrogène de cette solution furent suivies avec la méthode de la conductivité électrique et la méthode des forces électromotrices.

Les expériences rigoureusement identiques furent faites avec de la glycérine en solution à 1o % dans l'eau distillée et additionnée dans un cas de 1/5oo de perhydrol de Merck, dans un deuxième cas de 1/1oo et finalement dans un troisième cas de 1/2o de ce produit qui est le peroxyde d'hydrogène pur. Voici les chiffres obtenus dans une de ces expériences :

		Glycérine 10 pour 100 + 1/500 H^2O^2, + 1/100 H^2O_2, + 1/20 H_2O_2,			
	témoin	exposée 6 heures	exposée 6 heures	exposée 6 heures	exposée 6 heures
Conductivité électr. $\times 10^6$...	45	256	289	637	17 32
Concentrations en ions H...	$10^{-3,30}$	$10^{-2,71}$	$10^{-2,53}$	$10^{-2,15}$	$10^{-1,83}$
2250...	0,24	»	»	»	»
2320...	0,16	»	»	»	»
2330...	»	6,16	8,0	11,0	»
Coefficient 2470...	»	4,76	4,7	9,5	22,0
d'absorption 2570...	»	4,7	4,4	8,0	19,0

pour λ =	2800...	»	3,56	3,56	6,0	16,0
	2980...	»	2,6	2,4	3,2	9,5
	3130...	»	1,2	1,8	2,4	6,0
	3400...	»	0,6	1,8	1,8	2,4

Des flacons témoins placés à l'obscurité complète et à la lumière diffuse du laboratoire ne présentèrent aucune variation dans leur acidité et leur pouvoir absorbant, permettant de croire à une transformation chimique de la glycérine dans ces conditions expérimentales.

Dans les liquides irradiés, nous avons effectué à côté des réactions de Trillat et du bisulfite de rosaniline, les réactions de Legal et de Lewin. Les résultats que nous avons obtenus ayant été positifs nous avons été amenés à conclure de cette série d'expériences que la glycérine irradiée entre 20° et 25° par le rayonnement de l'arc de mercure, en présence de petites quantités d'eau oxygénée, se dégrade très vite en donnant de l'aldehyde formique et d'autres produits à fonctions acides et aldéhydiques.

Comme nous l'avons vu, ce processus d'oxydation et de dégradation moléculaire se produit en l'absence d'eau oxygénée sous l'influence des rayons ultra-violets émis par une lampe à mercure en quartz à très haut voltage.

Pour le réaliser avec une lampe ordinaire à 110 volts, il faut la présence d'eau oxygénée. En somme, l'eau oxygénée renforce d'une façon très nette cette dégrada-

tion. Il y a proportionnalité entre la quantité de perhydrol ajouté et la vitesse de la réaction (1).

Conclusions générales : — L'ensemble des expériences que nous venons d'exposer montre que les rayons ultra-violets agissent sur la glycérine en provoquant un *phénomène d'oxydation* plus ou moins marqué selon les circonstances des irradiations. Ce phénomène n'est peut-être pas unique, mais il est le seul que nous ayons pu mettre nettement en évidence.

Comme pour toutes les matières ternaires, l'oxydation totale de la glycérine aboutit à l'eau et à l'acide carbonique. En d'autres termes, les atomes de carbone de cette substance qui font partie des trois groupements alcool qui la composent, sous l'influence des agents d'oxydation se transforment avec plus ou moins de rapidité, avec un nombre variable de composés intermédiaires, en acide carbonique. Nous avons trouvé ce terme ultime des combustions organiques parmi les produits de l'action de l'air pur sur la glycérine portée à 80° en présence des rayons ultra-violets.

Au cours de la description de nos recherches nous nous sommes attaché, en examinant la formule de constitution de la glycérine et des corps qui peuvent prendre

(1) Il est intéressant de noter à propos de cette activation d'une réaction photochimique par l'eau oxygénée les curieuses expériences de Victor Henri et René Wurmser (A. d. S. juillet 1913). Ces auteurs ont montré que l'eau oxygénée additionnée de traces de différents corps, tels que le chlorure mercurique, le cyanure de Potassium, l'iode, l'hypo-sulfite de soude, l'hydrogène sulfuré, devient stable vis-à-vis des rayons ultra-violets.

naissance à partir de la molécule de cet alcool triatomique par simple deshydrogénation et par fixation d'oxygène avec ou sans rupture de la chaine carbonée, à montrer combien devait être grande la complexité de composition de nos solutions d'expériences. En effectuant les réactions de Denigès, de Legal, de Lewin nous avons établi le bien fondé de nos considérations théoriques. Pendant l'action des rayons ultra-violets sur la glycérine il se forme des composés possèdant les groupements (— CO — CHO), (—CH_2 — CO —), peut être aussi de l'acroléine, des aldéhydes éthylique et propionique.

A côté de ces substances qui sont, somme toute, les premiers produits d'oxydation des fonctions alcool de la glycérine, nous avons caractérisé la formation de composés acides. Dans notre dernière expérience, sur l'action combinée de l'eau oxygénée et des rayons ultra-violets de la glycérine, nous avons mesuré l'acidité des solutions de glycérine irradiées et nous avons établi le parallèlisme qui existe entre le pouvoir absorbant des liqueurs après leur exposition et le développement de cette acidité. Nous verrons à propos du lévulose que c'est précisément l'apparition des groupements carboxyles qui provoque l'augmentation de l'absorption photochimique.

La mise en évidence de la formation de glycérose, c'est-à-dire d'un triose, sucre en C^3 pendant l'action des rayons ultra-violets, émis par la lampe à mercure en quartz sur la glycérine en présence d'air et à la température de 20° à 25° permet de rapprocher l'action de ces

radiations de celle des agents chimiques (1) ou biochimiques.

Pour préparer le glycérose directement à partir de la glycérine il faut l'oxyder par l'acide azotique ou par l'hypobromite de sodium par exemple. Les agents biochimiques comme la bactérie du sorbose agissant sur la glycérine en solution aqueuse donne naissance à du glycérose formé de dioxyacétone. La lumière solaire elle-même, agissant pendant un temps assez long peut transformer la glycérine en glycérose. Nos expériences ont montré que le même corps est obtenu rapidement par l'irradiation du propanex-triol par la totalité du rayonnement de l'arc au mercure et même seulement par la portion des radiations de longueur d'onde supérieure à 3126, A.

Le glycérose, qui peut être : soit la dioxyacétone pure, soit l'aldéhyde glycérique pure, soit enfin le mélange de ces deux composés, est donc un produit facile à obtenir à partir de la glycérine. On est en droit de se demander s'il ne jouerait pas un rôle physiologique pendant la transformation dans l'organisme des graisses en hydrate de carbone. La saponification des matières grasses donnant de la glycérine, celle-ci, on vient de le voir, peut se transformer par oxydation ménagée en glycérose, sucre à trois atomes de carbone dont la condensation molécule à molécule aboutit à la formation d'un hexose.

(1) C'est Van Deen qui le premier reconnut que la glycérine donne un sucre réducteur quand on l'oxyde par l'acide azotique ou l'électrolyse. (*Maquenne loc .cit.*).

Les sucres dérivés de la glycérine auraient ainsi une grande importance en physiologie animale. D'autre part dans le mécanisme de l'élaboration des matières sucrées chez les végétaux à partir des éléments de l'eau et de l'acide carbonique on sait peu de chose sur les procédés mis en œuvre pour transformer l'aldéhyde formique, (produit initial d'après la théorie de Baeyer) en un sucre à six atomes de carbone. Nous pouvons supposer que cette transformation est le résultat immédiat d'une polymérisation directe, englobant six molécules de formol dans un mouvement unique de condensation, ou bien qu'elle résulte d'une polymérisation en deux temps qui produirait d'abord à titre intérimaire un sucre en C^3.

Mais ce n'est pas seulement dans le processus de formation de la matière sucrée que le glycérose peut avoir un rôle intéressant. Depuis longtemps le mécanisme intime de la décomposition d'un hexose comme le glucose, par exemple, a sollicité l'attention des chercheurs. On sait bien, depuis les travaux de Claude Bernard (1), de Dastre (2), de Dastre et Bourquelot (3) par quelles séries de réactions les sucres hydrolysables sont transformés en monoses (4). Elles consistent en des hydratations qui,

(1) Leçons de physiologie expérimentale t. 3 p. 303. 1854.

(2) Sur le lactose (Appendice au deuxième volume de l'ouvrage de Claude Bernard sur les phénomènes de la vie communs aux animaux et aux plantes p. 543. 1878).

A. d. S. 1882 et 1883

Bulletin de la Société philomatique t. III p. 130.

Archives de physiologie 22, 103, 1890.

(3) A. d. S. 30 juin 1884.

(4) Bierry. Recherches sur les diastases qui concourent à la digestion des hydrates de carbone (Thèse Fac. d. Sciences 1911).

suivant l'expression de Dastre, « se produisent par étapes successives, en plusieurs temps, en échelons ». Quel est ensuite le sort ultérieur des monoses ainsi formés ? A quels produits aboutit la glycose ? Quels sont les produits intermédiaires de la fermentation alcoolique d'un hexose ou de sa combustion complète jusqu'aux derniers termes, l'eau et l'acide carbonique ? Cette oxydation des monoses porte-t-elle directement sur sa molécule intacte ou bien est-elle précédée d'un dédoublement avec combustion subséquente des produits formés ? Voici tout un ensemble de questions vers la solution desquelles les physiologistes ont orienté leurs travaux.

E. Buchner et Meisenheimer (1) ont étudié les produits de dédoublement du glucose pendant la fermentation alcoolique. Pendant l'accomplissement de ce phénomène, une molécule de glucose se scinde en deux molécules d'alcool éthylique et deux molécules d'acide carbonique. La chaîne à six chaînons carbonés de l'hexose doit donc se rompre en trois points. Buchner et Meisenhemer n'admettent pas comme Baeyer en 1870 la formation temporaire de l'acide lactique au cours de décomposition du glucose. Ils croient à l'existence comme terme de passage d'un corps qui, dans des circonstances données, pourrait facilement se transformer en acide lactique, mais qui généralement se dédoublerait directement en alcool et anhydride carbonique. Trois substances pourraient réaliser ces conditions : ce sont le méthylglyoxal,

(1) B. S. C. 5 juillet 1910.

l'aldéhyde glycérique, la dioxyacétone, les deux dernières constituant le glycérose. Ainsi apparaît encore la possibilité d'admettre pour les sucres en C^3 un rôle physiologique qui ne peut qu'augmenter l'intérêt de nos recherches.

Nous terminerons les conclusions de ce chapitre en rappelant les résultats de nos dernières expériences. Elles ont montré qu'en irradiant des solutions aqueuses de glycérine avec le rayonnement d'une très forte source de rayons ultra-violets on peut obtenir de l'aldéhyde formique. Des résultats identiques ont été obtenus avec une source moins puissante de rayons ultra-violets mais en présence d'eau oxygénée.

CHAPITRE III

Action des rayons ultra-violets sur le lévulose Formation d'aldéhyde formique et d'oxyde de carbone

Formule et constitution du lévulose. — Réactions de décomposition. — Action de l'eau oxygénée. — Action des acides minéraux et organiques. — Décomposition du lévulose par les rayons ultra-violets ; Production d'aldéhyde formique. — Etude des gaz formés pendant l'action des rayons ultra-violets sur le lévulose. Production d'oxyde de carbone. Produits secondaires. — Conclusions générales.

Formule et constitution du lévulose. — Le lévulose ou d. fructose appelé anciennement chylariose ou sucre de fruit est un sucre réducteur de la classe des hexoses correspondant à la mannite et à la sorbite naturelles. Il donne en effet par réduction un mélange de sorbite et de mannite et inversement il prend naissance par oxydation de cette dernière (1). Il appartient donc à la série droite des sucres malgré son pouvoir rotatoire lévogyre. C'est

(1) Ber. der d. chem. *17*. 573, *23*. 3684.

un sucre cetonique : il ne colore pas la fuschine sulfureuse (1) et par oxydation il ne fournit pas de composés isomères de l'acide gluconique ou de l'acide saccharique (2). La position de son carbonyle est démontrée par l'étude de son nitrile. En effet la lactone lévulose-carbonique qui en dérive par saponification, réduite donne l'acide methyl-2-hexanoïque (3) :

$$COOH-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}-CH^2-CH^2-CH^2-CH^3$$

Il est donc l'hexane-pentol 1. 4. 5. 6. one 2 et sa formule est :

$$CH^2OH-CO-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}}}-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}}}-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}}}-CH^2OH$$

Tollens (4) admet la formule d'éther interne suivante :

$$CH^2OH-\overset{\displaystyle O}{\overbrace{C(OH)-CHOH-CHOH-CH}}-CH^2OH$$

Ces deux formules sont également exactes, elles peuvent suivant les circonstances, passer très facilement de l'une à l'autre (5).

---

(1) Villiers et Fayolle. A. d. S. *119* 1894,
(2) Fischer. Ber. der d. chem. *24* 2683.
Hônig Ber. der d. chem. *19* 171
Herzfeld Ber. der d. chem. *18* 3353, *19* 390.
(3) Kiliani Ber., der d. chem. *19* 221.
(4) Ber. der d. chem. *16* 921.
(5) Maquenne. Loc. cit.

Reaction de decomposition. — Le lévulose est altérable par la chaleur. D'après Jungfleisch il commence à prendre une teinte jaunâtre à 50° et son pouvoir rotatoire diminue de façon permanente. A 120° sa destruction est rapide (1). Ost (2) a affirmé contrairement aux observations de Jungfleisch et Grimbert qu'on peut concentrer les solutions de lévulose au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse sans qu'il se produise d'altération. Il est vrai que les chiffres du pouvoir rotatoire donnés par cet auteur dépassent d'environ 3° ceux que donne la formule de Jungfleisch et Grimbert. Les oxydants dégradent la molécule du d. fructose très facilement jusqu'aux termes : eau et anhydride carbonique .Les corps intermédiaires qui prennent naissance sont différents suivant la nature des agents chimiques employés et les circonstances de l'opération, mais il y a toujours une scission de la molécule au voisinage du groupement cétonique. Sous l'action combinée du chlore et du brome le d. fructose se décompose en donnant un mélange d'acide glycolique et d'acide trioxybutyrique (3). Le brome seul n'agit que lentement en donnant de l'acide oxalique et de l'acide trioxybutyrique dextrogyre (4).

Par l'action de l'acide nitrique il y a décomposition im-

(1) Rayman et Sulc. Centrall. 1897 I et II
(2) Ber der d. chem. *24* 1636.
(3) Hlasswetz et Haberman. Liebig's Ann. d. chem. *155* Ber der d. chem. *3* 486.
Kiliani. Liebig's ann. d. chem. *205*.
Herfeld. Liebig's ann. d. chem. *244*.
(4) Hönig. Ber. der d. chem. *19*. 179
Herfeld et Winter. Ber. der d. chem. *19*,. 390:

médiate (1) jusqu'à la formation des acides oxalique, formique, glycolique et tartrique inactif, mais il ne se produit ni acide tartrique droit, ni acide racémique comme le croyait Hornemann (2), ni acide saccharique, ni acide mucique (3). Perdrix (4) en effectuant l'oxydation du lévulose par le permanganate de potasse en liqueur sulfurique et à l'ébullition a obtenu de l'acide carbonique et de l'acide formique selon la formule :

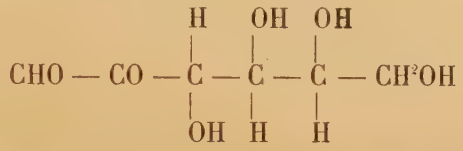
$$C^6H^{12}O^6 + 8O = 2\,CO^2 + 4\,CH^2O^2 + 2\,H^2O$$

J. V. Nef (5) qui a étudié la réaction d'oxydation des sucres par l'hydrate d'oxyde de cuivre et la soude a observé que si à une solution de soude additionnée de sulfate de cuivre, on ajoute une quantité de lévulose suffisante pour réduire tout l'hydrate d'oxyde de cuivre formé, l'oxydation commence à 40°. Il y a production de la série des acides : carbonique, formique, glycolique, oxalique, glycérique, d. l. erythronique, d. gluconique, d. mannonique. Le même auteur (6) a obtenu l'acide carbonique, l'acide oxalique et l'acide formique en oxydant le d. fructose par l'oxyde d'argent en excès en présence d'alcalis dilués. L'oxyde rouge de mercure et l'eau de baryte à l'ébullition donne l'acide formique, l'acide glycolique et l'acide trioxybutyrique (7).

---

(1) Kiliani Liebig's ann. d. chem. *205*, 145. Ber. der d. chem 14 2529. Robert H. Schmith et B. Tollens. Ber. der d. chem. *33* 1277.
(2) J. für prakt. Chem. *89* 283.
(3) Neubauer Ber. der d. chem. *10* 827.
(4) Bull. Soc. Chim. 1900 *23* 645.
(5) Amer. d. chem. med. Pharm. *357* p. 294, 1907.
(6) J. V. Nef loc. cit.
(7) Journ. für prakt. chem. *89* 283.

Action de l'eau oxygenee. — L'action de l'eau oxygénée sur le lévulose et de façon générale sur tous les sucres est intéressante non-seulement par l'oxydation suivie de décomposition qu'elle fait subir à ces substances, mais aussi parce qu'elle a permis d'élaborer une méthode générale de synthèse des hydrates de carbone (1). Nous ne relaterons dans cet exposé des réactions de dégradation de la molécule du lévulose, que les travaux ayant trait directement à cette étude. Cross, Bevan et Smith (2) d'une part, Morell et Crofts (3) de l'autre ont observé la formation de l'osone correspondante.



par l'action sur le lévulose de petites quantités d'eau oxygénée en présence de sels ferreux. Morrel et Crofts (4) en employant ce procédé pour préparer la glucosone pure à partir du lévulose ou du glucose ont obtenu un corps solide blanc amorphe qui réagit rapidement sur la phenylhydrazine à la température ordinaire en donnant un bon rendement en phénylglucosazone. Ils ont d'autre part

(1) Lorsqu'on traite le sel de chaux d'un acide monobasique dérivé des sucres par une solution d'eau oxygénée contenant 1 atome ½ d'oxygène actif par molécule d'acide, on obtient, en présence de traces de départ d'une molécule de CO^2. Cette methode de synthèse découverte sels de fer, la formation de l'aldose immédiatement inférieure avec par Fenton a été généralisée par Ruff. (E. Roux. Les récents travaux sur la chimie des sucres. Rev. gén. d. S., 1904, p. 532).

(2) J. chem. Society, 1898, t. 73.

(3) J. chem. Society, 1899, t. 75.

(4) J. chem. Society, 1902, t. 81.

étudié l'action de grandes quantités d'eau oxygénée sur le lévulose et ils ont alors obtenus des produits de décomposition tels que les acides glyoxylique, glycolique, trihydroxybutyrique (1). En analysant cette réaction, Morrel et Bellans (2) ont trouvé que pendant les additions successives d'eau oxygénée à raison de 1 molécule-gramme pour le même poids d'hydrate de carbone la diminution du pouvoir rotatoire est proportionnelle à la quantité d'agents oxydants ajoutés.

E. Büchner, J. Meisenheimer et H. Schade (3) ont montré que la décomposition du d. fructose en liqueur alcaline par l'air ou l'eau oxygénée donnait naissance aux acides formique, glycolique, r. trioxybutyrique et à un résidu qui renferme différents acides hexoniques. Ils n'ont pas rencontré les acides acétique, lactique et oxalique. Ces auteurs expliquèrent cette réaction par la formation préliminaire d'aldéhyde glycérique. Celle-ci se décompenserait ensuite en trois molécules d'aldéhyde formique qu'une oxydation ultérieure transformerait en acide formique suivant les équations :

$$2\,CH^2O + H^2O^2 = 2\,H - COOH + H^2$$
$$CH^2O + H^2O^2 = H - COOH + H^2O$$

On trouve en effet un peu d'hydrogène dans les gaz dégagés. En opérant dans des conditions identiques H. A. Spochr (4) observa un dégagement d'acide carbonique et

(1) J. chem. Society, 1903, t. 83.
(2) J. chem. Society, 1905, t. 87.
(3) Ber der d. chem. *39* 4217.
(4) Am. chem. Journ. t. 43 1910.

la formation d'acide formique, en proportion atteignant de 48 à 65 % du rendement théorique, d'acide glycolique et d'un acide d. oxyméthyl-carbonique.

Action des acides minéraux et organiques. — Marcellin Berthelot et André (1) ont étudié l'action des acides sur le lévulose dans un certain nombre d'expériences qu'on peut ainsi résumer :

1 gramme de lévulose chauffé pendant 24 heures à 100° en tube scellé avec 5 c. d'acide chlorhydrique concentré et pur a donné naissance aux composés suivants :

Anhydride carbonique	1,53 %
Oxyde de carbonne	3,10 %
Acide formique	0,00 %
Acide humique	56,3 %

1 gramme de lévulose chauffé dans les mêmes conditions avec 25 cc. d'acide chlorhydrique à 12,5 % a produit les mêmes corps dans des proportions différentes.

Anhydride carbonique	0,29 %
Oxyde de carbone	0,10 %
Acide formique	8,10 %
Acide humique	14,60 %

Au contraire ces auteurs ont obtenu en chauffant 5 gr. de lévulose, additionnés de 55 gr. 88 d'acide orthphosphorique et de 200 cmc. d'eau, pendant 479 heures dans un courant d'air ou d'hydrogène à la température de 120°.

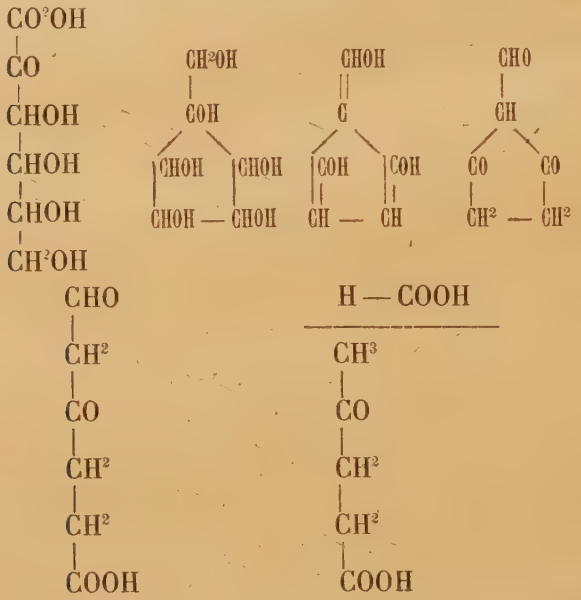
Anhydride carbonique	7,30 %
Acide humique	14,70 %
Furfurol	0,46 %

(1) Ann. de chimie et Physique (7) *11* 171

Ces expériences montrent d'une façon saisissante l'influence du milieu et des conditions d'action des réactifs employés sur la décomposition de la molécule de ce sucre.

Avec l'acide chlorhydrique à 9 % Conrad et Guthzeit (1) ont obtenu de l'acide lévulique dans la proportion de 37 % du d. fructose soumis à cette action.

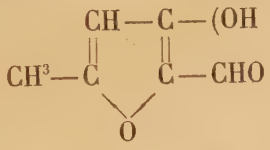
E. Erlemeyer Jun (2) considère comme vraisemblables les réactions suivantes produites par l'action de l'acide chlorhydrique sur le lévulose et qui aboutissent à la formation d'acide lévulique et d'acide formique.



Dull (3) a observé la formation d'un composé furfu-

(1) Ber. der d. chem. *19* 1569.
(2) Journ. für prakt. chem. t. 71 1905.
(3) Chem. Zeitung 1895 2 16.

rique se transformant à son tour en acide lévulique par l'action de l'acide oxalique sur le lévulose. En chauffant pendant trois heures sous trois atmosphères de pression une solution de d. fructose avec trois millièmes d'acide oxalique on obtient un liquide volatil, impossible à distiller sans altération qui paraît être l'oxymethylfurfurol.



Enfin un excès d'acide oxalique le transforme presque uniquement en acide lévulique.

Résumé. — Les différentes réactions que nous venons d'énumérer nous montrent que le d. fructose est très facilement attaquable par les oxydants. La série de dégradations produite par l'action des agents d'oxydation sur la molécule de ce sucre aboutit souvent aux termes ultimes d'acide carbonique et d'eau. Pour arriver à une telle simplification, la nature du corps oxydant et les circonstances de l'opération influent beaucoup, non seulement sur la quantité de lévulose détruite, mais aussi sur la formation des produits intermédiaires.

Nous avons vu en outre combien l'action des acides, action toujours plus profonde sur les cétoses que sur les aldoses, était complexe. Il ressort de tous ces faits la notion très nette de la grande fragilité de la molécule du lévulose. La même constatation peut se faire si on examine la résistance de ce sucre aux agents bio-chimiques.

Duclaux (1) a dit en exposant les travaux de Thierfelder et Fischer (2) que l'ordre de fermentescibilité des divers sucres n'est pas le même vis-à-vis des diverses levures, bien que dans l'ensemble le d. fructose soit le plus fermentescible.

Il y a bien des exemples d'action de microorganismes sur le d. fructose où celui-ci disparaît moins rapidement que le glucose ou tout autre sucre, mais il semble bien, tout examen étant fait, que le lévulose a une chaine hydro-carbonée peu solide. Dans l'action du ferment mannitique, par exemple, qui a été étudiée par Gayon et Dubourg (3) et qui est selon l'expression de Duclaux un enchevêtrement d'actions très différentes, le lévulose constitue l'aliment de choix. Il donne alors de la mannite, de la glycérine, de l'acide lactique, de l'acide acétique et de l'acide carbonique. Lorsqu'on offre à ce microbe un aliment formé de parties égales de glucose et de lévulose, ce dernier est atteint le premier.

La bactérie du sorbose de Gabriel Bertrand (4) qui transforme quantitativement les aldoses en acides monobasiques correspondants, détruit les cétoses lentement sans donner de produits caractéristiques.

C'est la considération de tous ces phénomènes, relativement simples et faciles, de décomposition chimique et biochimique qui nous ont amené à soumettre à l'ac-

(1) Traité de microbiologie 1901 p. 705 t. III
(2) Ber. drr d. chim. 1894 p. 2021
(3) Ann. Inst. Pasteur 1894 et 1901.
(4) Loc. cit.

tion des rayons ultra-violets des solutions aqueuses de lévulose.

Decomposition du lévulose par les rayons ultra-violets. Production d'aldehyde formique. — Le lévulose dont nous nous sommes servi pour toutes nos expériences était du lévulose purifié par cristallisation dans l'alcool absolu. Pour obtenir ce produit on dissout dans de l'alcool absolu chauffé au bain-marie, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant du lévulose pur finement pulvérisé. Lorsqu'on a obtenu une solution alcoolique de lévulose saturée à chaud, on la filtre à la température d'environ 50° et on recueille le filtrat dans un flacon que l'on peut solidement boucher pour abandonner la solution au refroidissement à l'abri des traces d'eau. On obtient au bout de 24 heures de très jolis cristaux de lévulose qu'on dessèche soigneusement (1) dans le vide sulfurique après les avoir essorés et lavés rapidement à l'alcool absolu froid. Le d. fructose ainsi recristallisé dans l'alcool absolu, deux ou trois fois par ce procédé est un produit parfaitement pur dont les constantes physiques sont celles indiquées par les auteurs.

Les premières expériences que nous avons faites avec le lévulose en solution aqueuse nous ont permis de constater que dans toutes les conditions expérimentales où nous nous sommes placé, les liqueurs exposées à l'action

(1) Le lévulose cristallisé dans l'alcool absorbe facilement l'humidité de l'air et devient déliquescent s'il n'a pas été entièrement dépouillé de l'alcool qu'il retient en cristallisant.

des rayons ultra-violets répandaient une forte odeur d'aldehyde formique. Nous avons été amené à rechercher et à caractériser d'une façon rigoureuse le methanal dans nos solutions d'expériences.

Procédés de recherche de l'aldehyde formique. — Les méthodes qui ont été proposées pour caractériser l'aldehyde formique sont très nombreuses. Cela tient à ce que ce corps donne facilement naissance en réagissant sur un grand nombre de composés à des produits de réduction ou de condensation facilement caractérisables, et que beaucoup d'auteurs ont essayé d'appliquer ces réactions à l'analyse. D'autre part l'intérêt pratique des travaux sur les procédés de recherches du formol qui découle de l'emploi industriel de ce composé comme antiseptique a provoqué les études des chimistes spécialisés en la matière. Dans l'ensemble des procédés décrits il faut faire un choix. Quelques-uns ne sont pas applicables parce qu'ils manquent de sensibilité, d'autres au contraire ne sont pas spécifiquement caractéristiques du méthanal. C'est ainsi que le réactif de Tollens au nitrate d'argent ammoniquo-sodique est réduit rapidement à chaud par le formol et tous les autres corps à fonction aldehydique. Il en est de même pour le réactif de Nessler à l'iodomercurate potassique en solution alcaline qui est réduit énergiquement à froid par le formol et les autres aldehydes.

Pendant longtemps on a cru que la fuschine décolo-

rée par l'acide sulfureux employée depuis quarante ans par Schiff (1) et Caro (2) pour caractériser les aldehydes ne pouvait être utilisée pour différencier l'un ou l'autre de ces composés. Les expériences de Rouillard et Goujon (3) et de Denigès (4) ont montré que par une modification apportée à la technique de l'emploi de la fuschine bisulfitée on peut caractériser le méthanal à côté d'autres aldehydes et en particulier à côté de son homologue immédiatement supérieur, l'ethanal. L'aldehyde formique donne avec la fuschine décolorée par l'acide sulfureux (volumes égaux du réactif et de la solution diluée de formol) une coloration violette comme le font tous les corps de la classe des aldehydes. Mais dans le cas de l'aldehyde formique cette coloration est tout particulièrement intense et stable alors que pour les autres aldehydes elle est très faible et fugace. En milieu sulfurique ces différences s'accentuent à un tel point qu'on peut considérer la fuschine bisulfitée en milieu sulfurique comme un réactif spécifique de l'aldehyde formique.

D'après Bonis (5) une solution d'aldéhyde ethylique additionnée de 1/3 de son volume d'acide sulfurique pur ne donne aucune coloration avec la fuschine bisulfitée ou, dans le cas d'une solution à 5 gr. par litre, une coloration à peine bleutée et disparaissant au bout de deux

(1) Zeitschrift f. chem. 1867 p. 175.
(2) Ber der d. chem. t. XIII p. 2342.
(3) Ann. des falsifications numéro 15 1910.
(4) A. d. S. 28 février 1910.
(5) Ann. des falsifications, 15 mars 1910.

heures. Avec du méthanal à la dose de 0 gr. 010 par litre on a au contraire une forte coloration violette qui augmente progressivement et persiste pendant plus de huit jours. Dans toutes nos expériences nous avons employé cette réaction après en avoir contrôlé la spécificité d'après les indications de Denigès. La préparation de la fuschine bisulfitée a été faite de la façon suivante : dans un ballon jaugé de 250 cc. on verse :

30 cmc. d'une solution de fuschine au 1/1000 dans l'alcool à 35°.
15 cmc. d'une solution de bisulfite de soude à à 36° B.
30 cmc. d'eau distillée.

Le ballon étant bouché on agite et on laisse reposer 1 heure. Au bout de ce temps on ajoute 15 cmc. d'acide sulfurique au tiers et on complète à 250 cmc. avec de l'alcool (1) pur à 50°. On obtient ainsi une solution légèrement colorée qui se décolore très rapidement.

Pour caractériser l'aldehyde formique à l'aide de ce réactif ainsi obtenu nous avons procédé comme il suit : à 5 cmc. d'une solution à essayer on ajoute 1 cmc. d'acide sulfurique (D = 1,66), on additionne ensuite de 5 cmc. du réactif fuschine bisulfitée. La présence du formol est mise en évidence par l'apparition d'une couleur violette dont l'intensité de colora-

(1) Le bisulfite de rosaniline se conserve mieux en solution alcoolique qu'en solution aqueuse.

tion va en augmentant pour atteindre une teinte maximum qui se maintiendra plusieurs jours.

Les résultats donnés par cette méthode de recherche furent toujours contrôlés à l'aide de la réaction de Trillat (1) dont le principe est le suivant : On sait que le méthanal (1 molécule) se condense facilement avec la diméthylaniline (2 molécules) en donnant naissance après élimination d'une molécule d'eau au tetramethyldiamido diphénylméthane. Ce composé incolore oxydé par le bioxyde de plomb en milieu acétique est transformé en son hydrol correspondant qui est bleu (2). L'apparition de cette couleur bleue caractérise l'aldehyde formique dans les liqueurs soumises à l'épreuve de la dimethylaniline.

Pour effectuer cette réaction on chauffe ½ heure au bain-marie ½ cmc de dimethylaniline pure avec la solution à essayer légèrement acidifiée par l'acide sulfurique. Après alcalinisation nette par la soude on fait bouillir jusqu'à la disparition de tout l'excès de diméthylaniline ce dont on se rend parfaitement compte par l'absence de l'odeur de ce composé. On laisse refroidir, on filtre et on lave plusieurs fois à l'eau distillée. Le fitre étant étendu sur une petite soucoupe de porcelaine on l'humecte d'acide acétique cristallisable et on projette sur sa surface quelques parcelles de bioxyde de Plomb en poudre fine. La présence de traces tetramethyldiamidodiphenylmethane qui caractérise des traces aldehyde

---

(1) A. d. S. 1893 116 p. 891.

(2) La réaction de Trillat peut-être représentée par les équations suivantes.

$$CH_2O + 2\,[C_6H_4N\,(CH_3)_2] = CH_2\begin{cases} C_6H_4N\,(CH_3)_2 \\ C_6H_4N\,(CH_3)_2 \end{cases} + H_2O$$

$$CH_2\begin{cases} C_2H_4N\,(CH_3)_2 \\ C_6H_4N\,(CH_3)_3 \end{cases} + O = CHOH\begin{cases} C_6H_4{-}N\,(CH_3)_2 \\ C_6H_4{-}N\,(CH_3)_2 \end{cases}$$

hydrol du tétramethyldiamidodiphenylméthane

formique dans la liqueur à analyser est indiquée par l'apparition d'une coloration bleue très nette.

Expérience I. — Une solution de lévulose pur à 1 % dans l'eau distillée placée dans un petit cristallisoir en verre de Bohême est soumise à l'action des rayons ultra-violets émis par une lampe à mercure en quartz marchant à l'air libre au régime de 60 volts et 3 ampères. Au bout de deux heures le liquide ainsi exposé a atteint la température de 52° et répand l'odeur caractéristique de l'aldehyde formique que l'on peut d'ailleurs mettre en évidence directement par les deux réactions de Trillat et du bisulfite de rosaniline au milieu sulfurique. Une solution identique placée dans un cristallisoir analogue à la température de 50° dans une étuve ne présente aucune modification. Elle ne donne pas les réactions du méthanal.

Expérience II. — Sous le tube lumineux de la lampe dont la longueur est de 60 millimètres on place côte à côte deux petits récipients contenant une solution de lévulose à 1 %. L'un de ces vases est recouvert par une plaque de verre de 2 millimètres d'épaisseur et l'autre par une plaque de quartz de dimensions identiques. Au bout de deux heures l'essai des deux liquides étant fait avec les réactifs habituels on constate que des deux solutions qui sont à une température inférieure à 50°, seule la solution qui était recouverte par une lame de quartz contient de l'aldehyde formique.

Expérience III. — Dans un petit ballon de quartz d'une capacité de 50 cmc. on place 30 cmc. d'une solution de levulose pur à 1 % dans l'eau distillée. Après avoir bouché le flacon à l'aide d'un bouchon de liège on le place sous la lampe à mercure à une distance suffisante pour que la température du liquide ne dépasse pas 50°.

Cette liqueur examinée au polarimètre donne une déviation de — 2°. Après 23 heures d'exposition, une nouvelle lecture donne — 1°, 30' et au bout de 47 heures la valeur de la déviation tombe à — 1°, 22'. L'expérience étant alors arrêtée, on caractérise avec une grande netteté la présence du formol dans cette solution dont la réaction au papier de tournesol est fortement acide.

Expérience IV. — 6 gr. de lévulose pur dissous dans 250 cmc. d'eau distillée sont placés dans un ballon de quartz puis exposés à l'action des rayons ultra-violets dans des conditions où la température ne dépassait pas 50°. Le pouvoir rotatoire initial de cette solution est de — 4°,36' au bout de 24 heures il est de — 4° et il passe à —3°30' à la 68e heure pour atteindre la valeur de —3°10' après 116 heures d'exposition. Ce liquide d'expérience contient de l'aldehyde formique, il est acide au tournesol. Il jaunit pendant une ébullition de quelques minutes en dégageant des vapeurs qui rougissent le papier de tournesol bleu. Une partie soumise à la distillation dans un appareil à entraînement par la vapeur d'eau laisse passer un liquide légèrement acide et présentant les réactions

caractéristiques de l'aldehyde méthylique. Une solution témoin de lévulose traitée de la même façon ne subit aucune altération.

Expérience V. — Une solution de lévulose à 15 % est exposée aux rayons ultra-violets à la température de 70° à 80° dans un ballon de quartz. Au bout de trois heures la solution devient légèrement jaune et il se produit un dégagement de bulles de gaz à l'intérieur du liquide ainsi irradié. L'expérience étant arrêtée à ce moment on constate la présence du formol et de composés acides dans la liqueur elle-même et dans le produit de sa distillation par entraînement à la vapeur d'eau.

Expérience VI. — Trois grammes de lévulose pur dissous dans 30 cmc. d'eau distillée sont exposés aux rayons ultra-violets d'une lampe à mercure fonctionnant au régime ordinaire de 60 volts et 3 ampères. Cette solution est placée dans un ballon de quartz à peu de distance du tube lumineux de la lampe, dans des conditions telles que la température du liquide en expérience est d'environ 80°. Le ballon de quartz est bouché par un bouchon de liège qui laisse passer un tube coudé venant plonger verticalement dans une fiole conique contenant 20 cmc. d'eau distillée. Au bout de quelques heures d'exposition un dégagement gazeux se produit.

L'expérience étant arrêtée après 48 heures on constate la présence de méthanal dans le liquide d'expérience et

dans l'eau où sont venus barbotter les gaz produits pendant l'action des rayons ultra-violets.

Expérience VII. — Une lampe à rayons ultra-violets de 500 volts fonctionnant à l'air libre au régime de 395 volts et 4 ampères, on place à environ 30 cm. du tube lumineux un petit ballon de quartz contenant 50 cmc. d'une solution de lévulose pur à 10 %. On maintient la température de la liqueur inférieure à 20° en faisant circuler autour du ballon un courant d'eau froide. Dans ces conditions d'expérience on peut au bout d'une demi-heure d'exposition déceler la présence d'aldehyde formique dans la liqueur de lévulose qui se décompose en donnant naissance à un dégagement gazeux.

Conclusions. — Nos expériences ont montré que des solutions aqueuses de lévulose irradiées par les rayons ultra-violets à des températures variant entre 20° et 70° se décomposent en donnant de l'aldehyde formique (1).

Après nous Berthelot et Gaudechon (2) ont signalé la formation de ce composé lorsqu'ils soumirent à l'action des mêmes agents des solutions aqueuses de lévulose à 10 % placées sur le mercure à une température de 80° à 90°.

Ces résultats ont une certaine importance biologique. On sait, en effet, que pour expliquer la formation des

(1) Bierry, Victor Henri, Albert Ranc. A. d. S. 25 juillet 1910.
(2) Berthelot et Gaudechon. A. d. S. Premier août 1910.

hydrates de carbone dans la plante verte par l'union des éléments de l'acide carbonique et de l'eau, Baeyer (1) formula l'hypothèse que le méthanal était le premier terme de la série des réactions aboutissant à cette synthèse.

Cette théorie fut en partie vérifiée le jour où, après les essais de Boutlerow (2), de Tollens (3) et de Low (4), Fischer (5) put mettre en évidence la présence d'un sucre à 6 atomes de carbone parmi les produits de condensation du formol en milieu alcalin. La possibilité du processus chimique de formation des hexoses indiqué par Baeyer reçut enfin une complète démonstration lorsque Fenton en combinant l'acide carbonique et l'eau en présence du Magnésium obtint le méthanal. La série complète des réactions de la synthèse des sucres, d'abord la formation de l'aldehyde formique puis sa condensation ultérieure jusqu'à l'obtention de l'hexose a donc pu être entièrement réalisée par la voie chimique.

En 1893 Bach essaya d'obtenir par des moyens photochimiques la synthèse de l'aldehyde formique. Dans une première série d'expériences (6) cet auteur fit passer un courant d'acide carbonique parfaitement épuré dans de l'eau contenant en solution un catalyseur (l'acétate d'urane à la dose de 1,5 %) et placée dans un flacon de verre

---

(1) Ber. der d. chem. 3. 67
(2) A. d. S. *53* 145 Liebigs Ann. d. chem *120* 295
(3) Ber. der d. chem. *15* 1629, *16* 917.
(4) Ber. der d. chem. *20* 141 et 3029.
(5) Ber. der d. chem. *21* 988.
(6) A. d. S. 1893 *116* p. 1145

exposé aux rayons solaires. Au bout d'un temps relativement court, 20 à 30 minutes, il observa la formation d'un précipité qu'il identifia à un mélange d'hydrate uraneux et uranique. Il constata en outre, par des expériences témoins, que ces corps ne prenaient naissance que par l'action combinée de l'eau, de l'acide carbonique et de la radiation solaire. Pour expliquer cette opération chimique, Bach admit alors que, dans ces conditions d'expérience, l'acide carbonique se décomposait en aldehyde formique et acide percarbonique. Ce dernier corps donnerait ensuite avec l'acétate d'urane du percarbonate d'urane, puis par décomposition du peroxyde d'urane lequel serait réduit par l'aldehyde formique en donnant les oxydes uraneux et uranique.

L'hypothèse de Bach se vérifia, quant à la formation du formol au dépens de l'acide carbonique et de l'eau en présence de la lumière solaire dans une deuxième série d'expériences (1). En faisant passer un courant d'acide carbonique dans l'eau sulfurique contenant en solution de la dimethylaniline, il obtint, dans les flacons d'expériences placés en pleine lumière, le tetramethyldiamidodiphenylmethane résultant de la condensation de l'aldehyde formique formée pendant l'opération, avec la dimethylaniline. L'existence de ce composé qu'il est facile de caractériser ainsi que nous l'avons vu en parlant de la réaction de Trillat, caractéristique de la formaldehyde,

(1) A. d. S. 1893 *116* p. 1389

fut admis par Bach comme étant la preuve de la synthèse du méthanal qu'il avait entrevu au cours de ses précédentes recherches.

Les résultats de ces expériences furent mis en doute par Euler (1). Cependant Usher et Priestley (2) confirmèrent Bach qui doit être considéré comme le premier auteur qui réalisa la synthèse photochimique du formol en l'absence de la chlorophylle, par l'union directe de l'eau et de l'acide carbonique en présence de photocatalysateurs. Quelques années plus tard Neuberg (3) prouva, par toute une série de recherches que, d'une façon générale les réactions chimiques produites par la lumière solaire avec l'aide de catalysateurs tels que les sels d'Urane, pouvaient être réalisées par les rayons ultra-violets. Dans l'étude du cas particulier de la synthèse photochimique du méthanal, Daniel Berthelot et Gaudechon (4) apportèrent une expérience dont les résultats sont d'accord avec les vues et les observations des auteurs précédents.

Daniel Berthelot et Gaudechon réalisèrent en effet l'union de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène sous l'action des rayons ultra-violets et ils aboutirent à l'obtention du formol dans les cas suivants :

Un mélange de 2 c,02 d'oxyde de carbone et de 1c.78 d'hydrogène est exposé 13 h. ½ à 1 cm. d'une lampe à mercure.

(1) Duclaux. La Chimie de la matière vivante.
(2) Duclaux. La chimie de la matière vivante.
(3) Biochem. Zeit. 1908.
(4) A. d. S. 20 juin 1910.

A la fin de l'opération on trouve un volume restant de 1 cc.65 composé par les deux gaz et on caractérise la présence de gouttelettes solidifiées d'aldéhyde formique polymérisée qui précipite par le nitrate d'argent ammoniacal.

Un mélange de 1 cc.70 d'oxyde de carbone et de 1 cc,29 d'hydrogène dans le même temps donne de l'aldehyde formique précipitant abondamment le réactif de Tollens à l'eau d'aniline.

La description des expériences de ces auteurs qui furent faites à une très haute température (celle qu'on obtient en exposant des liquides ou des gaz dans le quartz à 1 cmc. d'un tube lumineux des brûleurs à mercure) montre combien leur synthèse est loin de se réaliser dans des conditions comparables aux conditions naturelles.

Quoi qu'il en soit l'obtention de l'aldehyde formique par l'union de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone qui peut provenir de la décomposiion photochimique de l'acide carbonique, vient à l'appui des idées de Baeyer déjà soutenues dans le domaine de la photochimie par les recherches de Bach et les généralisations de Neuberg.

Les expériences faites par Mourre qui réalisa à nouveau la photosynthèse de Bach en employant comme catalysateurs l'urane colloïdal et le fer colloïdal et qui obtint des résultats identiques sans catalysateurs mais avec les rayons ultra-violets, viennent encore augmenter l'imporance des travaux dont nous venons de donner une analyse succinte tout en apportant l'intérêt de leur propre contribution à la solution de cette grande question biologique. En somme, l'hypothèse de Baeyer sur la forma-

tion des hydrates de carbone dans la plante semble devoir se vérifier entièrement. La synthèse photochimique du méthanal à partir de l'acide carbonique et de l'eau est définitivement établie ainsi que l'obtention des composés sucrés de la classe des hexoses par condensation de l'aldehyde formique en présence des alcalis (1). Si la synthèse photochimique d'un sucre comme le lévulose ou le glucose n'a pas encore été faite (2) sans l'intervention d'agents chimiques, elle apparaît dès à présent comme étant vraisemblable. D'autre part un certain nombre de recherches ont donné des résultats qui peuvent être interprétés dans un sens favorable à l'idée de Baeyer, ce sont les travaux relatifs à la présence du méthanal dans les végétaux.

Depuis les premières recherches de Reinke en 1881, Mori, Opitz, Pollaci, Bokorny, Planche et Ravena, Kaimazu, Schrywer, Grafe, Stoklaza et Zdobnicky, Kimpflin, Gilson s'étaient occupés de la question et avaient conclu à la présence du formol dans les feuilles.

---

(1) Stoklasa et Zdobnicky ont établi que sous l'action des rayons ultraviolets, il se forme des aldoses, ou des cétoses de la classe des hexoses lorsqu'on met en présence l'acide carbonique et l'hydrogène naissant en liqueur alcaline (A. d. S. de Vienne (XIX 1910).

(2) Dans la note de Daniel Berthelot et Gaudechon intitulée : « Synthèse photochimique des hydrates de carbone aux dépens des éléments de l'anhydride carbonique et de la vapeur d'eau, en l'absence de chlorophylle ; synthèse photochimique des compris quaternaires ». (A. d. S. 20 juin 1910) il n'est question que de la synthèse photochimique de l'aldehyde formique par combinaison de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène. Ce travail n'apporte donc aucune contribution à l'étude de la synthèse photochimique des composés comme les trioses, les tétroses, les pentoses, les hexoses, les polyoses et les polycharides auxquels les auteurs ont réservé le nom d'hydrates de carbone.

Curtius et Franzen (1) reprirent ces travaux en 1910 en employant comme procédé de recherche de l'aldehyde formique dans le produit de la distillation de plusieurs kilogrammes de feuilles une méthode basée sur l'oxydation et la transformation du méthanal en acide formique puis en un sel de cet acide facilement analysable.

L'étude très complète que firent ces auteurs donna des résultats d'un très haut intérêt. Ils établirent en effet la présence dans les végétaux des aldehydes α et β hexylenique (2), des acides formique, acétique, hexylenique et ils trouvèrent le méthanal à la dose de 0 gramme 000 8613 par kilogramme de feuilles à côté des aldehydes acétique, butylique normale, valérianique et d'un certain nombre d'alcools. Le fait qu'on trouve le méthanal dans les plantes vertes doit être considéré à juste titre comme un nouvel argument en faveur de la théorie de Baeyer.

Curtius et Franzen estiment que le formol est un produit intermédiaire, difficile à saisir, mais toujours existant dans les réactions du métabolisme de la plante.

Il peut être le résultat de la combinaison photochimique de l'acide carbonique et de l'eau pendant l'accomplisse-

---

(1) Sitzungsberichte d. Heidelberg Akadémie Vissenschoften 1910 (Bibliographie complète de la question)

(2) Les aldéhydes hexyléniques se rencontrent dans les feuilles en quantité assez grande. Il est intéressant de noter à ce sujet les rapports de formule qui existent entre ces composés et le glucose.

Les aldéhydes hexyléniques ont en effet pour formule.

$$CH^3 — CH^2 — CH^2 — CH = CH — CHO$$

Et le glucose :

$$CHOH — CHOH — CHOH — CHOH — CHOH — CHO$$

ment du travail chlorophyllien. Nos expériences montrent qu'il est aussi un des termes possibles de la dégradation de la molécule sucrée. Mais que l'existence du méthanal vienne prendre place comme terme de passage dans un processus de synthèse ou dans une série de réactions de dédoublement, de simplification d'une molécule complexe, sa présence, dans n'importe quel cas, permet de marquer la valeur du rôle physiologique qu'il peut jouer. On sait en effet que le groupement aldehydique est un des plus actifs de la chimie organique. Le nombre des combinaisons, des condensations obtenues par les chimistes organiciens par l'action de l'aldehyde formique sur les composés organiques est considérable. Serait-il possible de croire alors, qu'au milieu du très grand nombre de corps qui existent dans l'organisme végétal, le méthanal ait un rôle d'une toute particulière importance pour l'élaboration des matières colorantes et des produits odoriférants dont l'origine est encore mystérieuse ? Cette hypothèse n'envisage d'ailleurs qu'un point spécial de la question, si au contraire, on rattache notre constatation à l'ensemble des phénomènes généraux de la nutrition on est amené à établir un parallèle de sens contraire entre les processus de synthèse, de complication de plus en plus grande des molécules hydrocarbonées à partir de l'eau et de l'acide carbonique et les processus de dégradation par étapes successives de la même molécule pour arriver aux termes initiaux de la synthèse chlorophyllienne, l'acide carbonique et l'eau. Nous pourrions alors dans

cet ordre d'idées, rapprocher le fait expérimental que nous apportons, des vues curieuses de Duclaux sur les phénomènes de la nutrition des cellules microbiennes. Ce savant a écrit, en effet, que les sucres complexes qu'on offre comme aliments aux microorganismes sont dédoublés, dégradés et amenés peut-être au moment d'être utilisés à un « niveau tout pareil à celui qui sert de point de départ à la cellule chlorophyllienne ». L'aldéhyde formique apparaîtrait ainsi comme étant l'élément fondamental, unique, de la synthèse et de la dégradation organique des sucres.

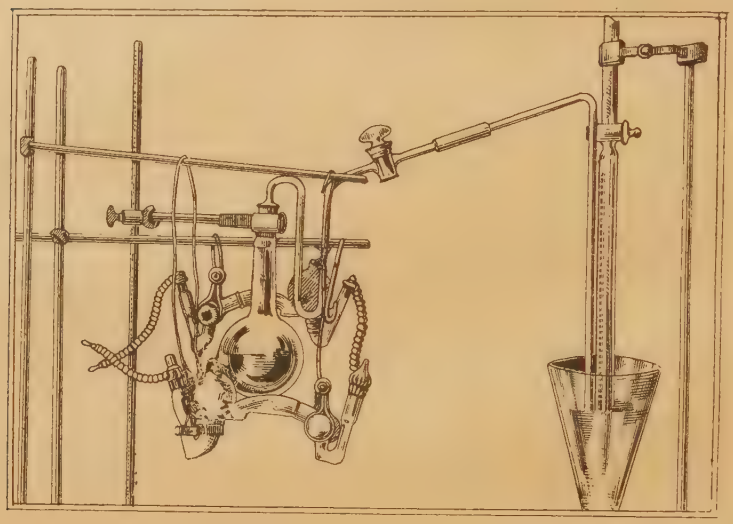
Etude des gaz formés pendant l'action des rayons ultra-violets sur le lévulose. Production d'oxyde de carbone. Au cours de la description que nous avons donnée des expériences qui nous ont permis de trouver l'aldéhyde formique parmi les produits de décomposition du d. fructose par les rayons ultra-violets, nous avons été amené à signaler l'existence d'un dégagement gazeux pendant nos opérations. Pour étudier les gaz ainsi produits nous avons fait un certain nombre d'expériences en employant une technique spéciale que nous allons décrire.

Technique. — Nous avons construit pour recueillir les gaz dégagés pendant la décomposition d'une solution quelconque par les rayons ultra-violets un appareil qui se compose :

1° D'un ballon de quartz de 250 cmc. de capacité fermé par un bouchon à l'émeri traversé par un tube capillaire en U dont l'extrémité supérieure est terminée par un robinet.

2° D'une cloche graduée à robinet placée sur une cuve à mercure.

3° D'un tube abducteur en U qui relie la tubulure du ballon de quartz à l'intérieur de la cloche à gaz et qui est construit de façon que son extrémité vienne à la hauteur du robinet de cette cloche. On a ainsi un appareil qui permet de recueillir les gaz dégagés dans le ballon de quartz sous une pression inférieure à la pression atmosphérique (fig. 1).



Appareil pour l'étude de l'action des rayons ultra-violets sur les solutions de lévulose.

Le liquide d'expérience étant placé dans le ballon et la cloche à gaz étant remplie de mercure ainsi que le tube abducteur jusqu'au robinet de la tubulure du ballon, on peut alors commencer une irradiation en allumant les deux lampes montées parallèlement autour du récipient de quartz.

La température est réglée en modifiant la distance des deux lampes ou en faisant couler sur les parois du ballon de quartz un filet d'eau froide. Les gaz produits pendant l'exposition sont recueillis dans la cloche et ils peuvent

ensuite être transvasés dans les éprouvettes habituellement utilisées pour l'analyse du gaz.

C'est avec cet appareil que nos expériences de décomposition photochimique du lévulose ont été faites.

Expérience I. — Action des rayons ultra-violets sur le lévulose en solution à 10° *et dans le vide.* — 100 cmc. d'une solution de lévulose pur à 8 % préparée avec de l'eau distillée privée de ses gaz dissous par ébullition, sont introduits dans le ballon de quartz. Le vide est fait dans ce ballon par aspiration à l'aide d'une trompe à eau adaptée à la tubulure en U de l'appareil. Le robinet de cette tubulure étant parfaitement fermé on réunit alors au ballon le tube abducteur de la cloche à gaz qu'on remplit de mercure et on ouvre très légèrement le robinet intermédiaire pour qu'un tout petit index de mercure vienne se loger à la partie inférieure de la branche en U de la tubulure du ballon de quartz.

L'appareil est alors disposé de façon à ce que le ballon se trouve placé entre les deux tubes lumineux de deux brûleurs à mercure fonctionnant au régime de 60 volts et 3 ampères. A l'aide d'un écran de carton noir on protège le tube abducteur et la cloche à gaz contre le rayonnement des lampes.

Dès le début de l'irradation par suite de l'échauffement il se produit une dilatation qui se traduit par le mouvement ascensionnel de l'index de mercure dans une des branches de la tubulure. Au bout de 1/4 d'heure le dé-

gagement gazeux commence et on voit parfaitement les bulles de gaz se former dans la masse du liquide et venir crever à la surface. La pression augmentant à l'intérieur du ballon, l'index de mercure poursuit son déplacement vertical et finalement vient se placer contre le robinet. A ce moment on peut ouvrir le robinet, les gaz déjà formés passent alors dans la cloche graduée et le dégagement continue régulièrement. Après 24 heures d'irradiation, à la température de 70° on prélève sur la totalité du volume des gaz dégagés (100 cmc. environ) un volume de 37 cmc. mesuré sur le mercure dans une cloche à robinet à la température de 25° e sous la pression de 753 mm.

Analyse des gaz. — Par lavage à l'eau distillée on élimine d'abord 0 cm 7 de gaz. Après introduction d'une pastille de potasse il y a disparition de 1 cmc. 7 de gaz soluble dans les solutions alcalines. Un lavage au pyrogallol alcalin, qui noircit légèrement, ne produit pas d'absorption mesurable.

Sur le volume de 37 cmc. prélevé comme échantillon d'analyse il reste donc 34 cmc 6 de gaz insolubles dans l'eau et non absorbables par les solutions basiques et le pyrogallol alcalin. On essaie ensuite l'action sur le gaz restant d'un certain nombre de réactifs spéciaux.

7 cmc de gaz sont introduits dans une éprouvette à robinet et lavés avec une solution chlorhydrique de chlorure cuivreux (1). Il se produit presque immédiatement l'absorption totale du gaz.

(1) Pour préparer une solution chlorhydrique de chlorure cuivreux, on chauffe doucement dans un matras 65 gr. de chlorure cuivrique cristallisé avec 300 gr. d'acide chlorhydrique pur et on ajoute 40 gr. de tournure de cuivre. Le matras étant bouché par un bouchon livrant passage à un tube effilé on chauffe jusqu'à ce qu'on obtienne une liqueur incolore. A ce moment on verse le produit de la réaction dans un litre d'eau

5 cc de gaz agité sur le mercure avec 2 cc d'acide sulfurique bouilli ne subissent aucune absorption.

7 cmc. de gaz placés dans une éprouvette à robinet sont agités avec 5 cmc. d'une solution de sang de cheval défibriné à 1 %. Après quelques instants de contact la liqueur d'hémoglobine dont la couleur est devenue rouge violacée est extraîte de la cloche à gaz et examinée au spectroscope comparativement à une solution témoin d'oxyhémoglobine. On note alors la présence dans le liquide d'analyse des deux bandes de l'oxyhémoglobine pure mais une de ces bandes légèrement décollées vers la droite du spectre laisse voir la raie D avec beaucoup plus de netteté que dans la solution témoin. D'autre part, si on ajoute à la solution examinée 2 gouttes d'une solution récemment préparée d'hydrosulfite de soude la bande unique de l'hémoglobine réduite n'apparaît pas.

L'ensemble de ces réactions permet de croire que les 34 cmc.6 de gaz provenant de l'expérience sont formés par de l'oxyde de carbone pur.

On procède alors à l'analyse eudiométrique.

10 cmc. de gaz sont introduits dans un eudiomètre sur la cuve à mercure, et on les mélange avec 11 cmc. d'oxygène pur. Le volume total étant de 21 cmc: on fait éclater entre les deux tiges de platine de l'eudiomètre quelques étincelles électriques. On voit alors le mercure monter dans l'appareil. Une lecture faite après le refroidissement indique 16 cmc. il s'est donc produit une contraction de 5 cc. L'introduction dans le gaz d'une pastille à potasse et de quelques gouttes

---

froide. Le chlorure cuivreux se précipite, on le décante et on le lave à l'eau distillée. On le dissout ensuite dans l'acide chlorhydrique concentré et on conserve la solution à l'abri de l'air et de la lumière dans un flacon contenant de la tournure de cuivre. Ce métal ramène à l'état de chlorure cuivreux le sel qui a pu s'altérer, il maintient ainsi la liqueur incolore.

d'eau provoque une absorption de 10 cc. et par addition de pyrogallol le volume gazeux disparaît entièrement.

Les résultats de cette analyse montrent :

1° Que le volume d'acide carbonique formé pendant la combustion eudiométrique est égal au volume du gaz combiné.

2° Que la contraction éprouvée par le mélange du gaz à analyser et de l'oxygène après l'explosion est égal à la moitié du volume du gaz brûlé.

3° Que le volume de l'oxygène nécessaire à la combustion du gaz à analyser a été égal à la moitié du volume de ce gaz.

Si on désigne par A le volume du gaz à analyser, par B le volume de l'oxygène nécessaire à sa combustion eudiométrique, par C la contraction du volume après cette opération et par F le volume de l'acide carbonique formé, on peut écrire d'après l'analyse qui vient d'être faite :

$$B = \frac{A}{2} \qquad C = \frac{A}{2} \qquad F = A$$

Ces résultats d'expérience concordent exactement avec les données volumétriques indiquées par l'équation eudiométrique de l'oxyde de carbone (1).

Les gaz formés dans l'expérience que nous venons de décrire contiennent donc de l'oxyde de carbone. On peut, d'autre part, dans une expérience identique, déterminer la nature du gaz soluble dans la solution alcaline (2), la formation d'un précipité blanc avec l'eau de baryte permet de dire qu'il est constitué par de l'acide carbonique. Quand aux vapeurs solubles dans l'eau il est facile de les identifier à des de méthanal en effectuant la réaction de recoloration de la de la fuschine bisulfitée sulfurique et la réaction de Trillat sur l'eau de lavage des gaz bruts.

---

(1) Marcellin Berthelot. Analyse des gaz.

(2) Le lavage des gaz bruts par une solution alcaline doit être rapidement effectué car l'oxyde de carbone se dissout lentement même à froid dans ces solutions en donnant des jamiates alcalins.

Expérience II. — Action des rayons ultra-violets sur le lévulose en solution à 20° et dans le vide. — Dans un appareil identique à celui qui nous a servi pour l'expérience précédente on expose aux rayons ultra-violets 25 cmc. d'une solution de lévulose pur à 3 % dans le vide et à la température de 10° à 20°. Pendant 24 heures d'irradiation on recueille environ 15 cc. de gaz. L'analyse étant faite sur un échantillon de 11 cc. on trouve 0 cc 5 de gaz solubles dans l'eau parmi lesquels se trouvent des vapeurs de formol, 0 cc 6 de gaz carbonique absorbable par la potasse et 9 cc.. 9 d'oxyde de carbone pur.

Cette expérience prouve que les solutions aqueuses de lévulose sont décomposées sous l'action des rayons ultra-violets de la même façon à 20° comme à 70°, avec simplement une différence dans la vitesse de la réaction.

Expérience IV. — Action des rayons ultra-violets sur des solutions de lévulose en présence d'air. — Dans la série de nos recherches qui se rapportent à ce type d'expérience nous avons voulu nous rendre compte de l'importance de l'oxygène de l'air dans le processus de dégradation de la molécule du d. fructose que nous venons de mettre en évidence.

Les solutions de lévulose à 8 % furent placées dans le même appareil que celui employé dans nos essais ci-dessus décrits et l'irradiation se fit sans qu'on eût préalablement fait le vide dans le ballon de quartz.

Dans ces conditions en opérant à basse température, c'est-à-dire aux environs de 20° on n'observe aucun dé-

gagement gazeux pendant 48 heures d'exposition. Au contraire, dans le cas où la température se maintient à 50° il y a formation de bulles de gaz. Mais comparativement avec ce qui se passe dans les mêmes conditions en l'absence d'air le dégagement gazeux est infiniment moins important. Nous avons pu caractériser l'oxyde de carbone dans le mélange de gaz et d'air recueilli après deux jours dans la cloche à mercure. Faisons remarquer que dans nos expériences en présence d'air nous avons toujours trouvé, à 20° comme à 50° l'aldehyde formique parmi les produits de la décomposition du lévulose, ceci était d'ailleurs conforme à nos premières expériences où l'irradiation des solutions se faisait en vase ouvert.

Expérience V. — Action comparative des rayons ultraviolets sur le lévulose dans le vide à 70° dans un ballon de quartz et dans un ballon de verre. — Deux appareils formés d'un petit ballon en quartz dans un cas et d'un petit ballon en verre deBohême dans l'autre, sont réunis chacun par l'intermédiaire d'un bouchon de caoutchouc livrant passage à un tube abducteur en U, à deux cloches à mercure disposées comme dans nos précédentes expériences. L'irradiation porte sur 25 cc. d'une solution de lévulose à 8 %.

Le vide étant fait dans les deux ballons dont la fermeture hermétique est assurée par une bande de caoutchouc enroulée autour du goulot et du bouchon, on les place dans deux positions identiques entre les deux brûleurs

montés parallèlement et fonctionnant à leur régime habituel.

Dans ces conditions d'expériences la température s'élève rapidement à 70° et on voit tout au début de l'irradiation le dégagement gazeux commencer dans la solution placée dans le ballon de quartz. Au bout de 8 heures, quelques rares bulles sont visibles dans la solution du ballon de verre. L'exposition étant arrêtée à la 24e heure, les volumes des gaz dégagés sont respectivement de 33 cmc pour l'irradation à travers le quartz et de 4 cmc. pour celle à travers le verre.

L'analyse qualitative de ces deux volumes gazeux permet de reconnaître dans les deux cas la présence d'aldehyde formique, d'anhydride carbonique et d'oxyde de carbone. Cette expérience comparative montre que la production d'oxyde de carbone et d'aldehyde formique à partir du lévulose a lieu principalement sous l'action des rayons ultra-violets de longueur d'onde inférieure à 3021 A. Pour les radiations à longueur d'onde supérieure la réaction de décomposition se produit avec infiniment moins de puissance.

Produits secondaires de la décomposition du lévulose par les rayons ultra-violets. — Nous avons trouvé parmi les corps qui se forment pendant l'action des rayons ultra-violets sur le lévulose à des températures variant entre 10° et 70° en présence ou en absence d'air :

l'aldehyde formique, l'acide carbonique et l'oxyde carbone (1).

Dans nos expériences à 60° dans le vide nous avons pu caractériser à côté de ces trois corps, l'alcool méthylique. Pour cela on soumet le liquide irradié à un entraînement par la vapeur d'eau de façon à entraîner tous les composés volatils. Le distillat ainsi obtenu contient du méthanal ainsi que nous nous en sommes assuré par l'épreuve au bisulfite de rosaniline sulfurique et au réactif de Trillat. Pour éliminer ce méthanal il suffit de mélanger le liquide avec son volume de bisulfite de soude à 36° B et de distiller à nouveau. La combinaison de l'aldéhyde formique avec le bisulfite de soude n'est pas volatile et la liqueur ainsi obtenue ne possède aucune des réactions de cette aldehyde. On la soumet alors pendant quelques heures à l'action oxydante d'un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique (1). En distillant par la suite on recueille un liquide contenant du formol qui provient de l'oxydation de l'alcool méthylique contenu préalablement dans la solution du lévulose après irradiation.

L'étude des produits non volatils contenus dans les solutions de lévulose en expérience nécessite l'élimination préalable de l'excès de ce composé non encore transformé par l'action des rayons ultra-violets.

(1) Berthelot et Gaudechon ont utilisé les résultats apportés par notre expérience, qu'ils ont d'ailleurs reproduite, pour construire un actinomètre au lévulose (A. d. S. 3 mars 1913).

(1) Le mélange chromo-sulfurique s'obtient en dissolvant 37 gr. de bichromate de potasse pulvérisé dans 75 cc. d'eau distillée additionnée de 30 cc. d'acide sulfurique à 66° B.

Dans certains cas la liqueur de lévulose irradiée après avoir été concentrée dans le vide à basse température jusqu'à l'obtention d'un sirop fut mise en contact avec de la levure haute des boulangers. Au bout de quelques heures passées à la température de 36° tout le d. fructose avait disparu. On s'assurait d'ailleurs de cette totale disparition en portant pendant 1 heure au bain-marie à 100° une prise d'essai de 5 cc. de la solution mélangée avec quelques gouttes de phenylhydrazine et d'acide acétique à 50 %. L'absence de formation de glucosazone était la preuve de la complète fermentation du lévulose. Nous avons alors cherché dans les liquides ainsi préparés la présence d'autres corps à fonctions aldéhydiques provenant de la décomposition de la molécule de ce sucre. Ces liquides réduisent énergiquement la liqueur de Fehling à chaud et nous avons essayé sur eux l'action de l'acétate de phénylhydrazine après leur neutralisation par le carbonate de chaux. 50 cmc. de solution sont additionnés de 1/2 cmc. de phénylhydrazine et 1/2 cmc. d'acide acétique à 50 %. Ce mélange est porté au bain-marie bouillant pendant 1 heure et abandonné ensuite au refroidissement lent. On obtient dans ces condiions un précipité cristallin qu'on isole de la solution par filtration sur filtre en papier durci. Après plusieurs lavages à l'eau froide, on dissout cette poudre cristalline dans l'eau bouillante d'où on la récupère par refroidissement brusque. Cette précipitation étant renouvelée un certain nombre de fois, on obtient finalement un mélange de cristaux jaunes tous

solubles dans l'eau à chaud. Après dessication on détermine leur point de fusion par la méthode de Bertrand sur le bloc Maquenne. Dans d'autres expériences, pour éviter l'action de la levure nous avons expérimenté directement l'action de l'acétate de phénylhydrazine sur les solutions de lévulose irradiées, après les avoir neutralisées par le carbonate de chaux et évaporées jusqu'à consistance sirupeuse. On détermine au préalable sur une prise d'essai, la quantité d'acétate de phénylhydrazine nécessaire pour obtenir la totalité de la glucosazone qui peut se former à partir du lévulose en excès.

50 cmc. de solution sont alors additionnés de 2 cc. de phénylhydrazine et de 2 cc. d'acide acétique à 50 %. Ce mélange est porté au bain-marie bouillant pendant une heure et abandonné ensuite au refroidissement lent. On reporte au bain-marie à 100° et on filtre chaud sur un filtre ordinaire. La liqueur filtrante précipite par refroidissement. On joint à elle les eaux de lavage bouillantes des cristaux restés sur le filtre et on procède par la suite à une série de purifications successives par filtration à chaud et refroidissement des liqueurs. On arrive finalement à obtenir comme dans le cas précédent un mélange de cristaux jaunes entièrement solubles à chaud dans l'eau. Les cristaux insolubles après plusieurs lavages à l'eau distillée froide puis à l'acétone étendue de son volume d'eau et à l'alcool méthylique pur et froid sont desséchés à l'étuve à 50°. La forme caractéristique de ces cristaux et la détermination de leur point de fusion brus-

que (230°=232°) montrent qu'ils sont constitués uniquement par de la glucosazone (1).

L'étude que nous avons faite des composés hydraziniques obtenus par l'un ou par l'autre des deux procédés ci-dessus décrits n'a pas abouti à la caractérisation d'un ou plusieurs corps pouvant provenir de la décomposition de la molécule du d. fructose. Par des cristallisations troublées dans l'eau et par l'emploi des solvants habituellement utilisés (alcool, éther, acétone, etc.) nous ne sommes pas arrivé à séparer des produits ayant des constants physiques (2). La cause de l'insuccès de toutes ces tentatives d'extraction par la phénylhydrazine de composés chimiques définis est sans doute due à la simultanéité de formation au cours des irradiations d'un certain nombre de corps à fonctions aldéhydiques ou acides capables de réagir les uns sur les autres.

L'action des rayons ultra-violets sur une solution d'un sucre à 6 atomes de carbone comme le lévulose doit être en effet singulièrement complexe. Nous avons vu au cours de notre introduction la diversité des moyens d'action de ces agents et des radiations lumineuses visibles. Tout un ensemble de réaction, d'oxydation, d'hydrolyse, de condensation, de polymérisation peuvent se produire formant ainsi une série de composés d'autant plus capa-

(1) On sait que le glucose et le lévulose donnent naissance à la même osagone.

(2) Les osazones sont solubles les uns dans les autres donnant ainsi des mélanges dont le point de fusion n'est pas constant. La séparation de produits purs de ces mélanges n'est possible qu'avec d'assez grandes quantités d'osazones.

bles de réagir les uns sur les autres que tous ils se trouvent à l'état naissant. Parmi ces composés ceux qui peuvent être soustraits aux actions multiples et désordonnées des autres, c'est le cas des composés gazeux ou volatils, sont relativement faciles à identifier. En somme on pourrait peut être rapprocher, pour en préciser la complexité, l'action des rayons ultra-violets sur les composés organiques à des températures relativement faibles de l'action de la chaleur sur les corps soumis à une distillation sèche. Il est facile dans ce genre d'opération de caractériser l'ensemble des produits contenus dans le distillat, car, systématiquement ils sont séparés de la masse portée à une haute température dans laquelle tous les composés formés réagissent les uns sur les autres donnant finalement un résidu dont l'analyse est presque impossible. Des phénomènes du même ordre se passent dans une solution sucrée, exposée aux rayons ultra-violets, où dans leur ensemble les actions chimiques provoquées par l'état naissant des corps mis en présence sont augmentées encore par la nature des radiations qui agissent sur eux. On réalisera mieux toutes les difficultés de recherche des produits restants dans nos solutions irradiées, lorsque nous aurons dit qu'au cours de l'action de l'ensemble constant des rayons ultra-violets émis par la lampe à mercure en quartz, il y a des variations d'absorption du liquide vis-à-vis de ces agents et par conséquent variation de leur action chimique qui est liée à la nature des rayons pénétrant dans le liquide d'expérience.

C'est ainsi que pour une solution de lévulose pur à 9 %, solution demi-normale, exposée aux rayons ultraviolets, dans le vide à une température de 20° il se produit en 24 heures, un dégagement gazeux de 15 cmc. La vitesse de formation des gaz se ralentit ensuite peu à peu pour devenir nulle. Nous avons dit que dans ces conditions on peut caractériser la formation au cours de l'irradiation d'aldéhyde formique, d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique. Si on évalue l'acidité réelle de la solution par l'augmentation de sa conductivité électrique on s'aperçoit qu'au début de l'irradiation K est égale à 103.10^{-6} et à la fin à 198.10^{-6}. La production de corps à fonctions acides se retrouve dans toutes nos expériences. Elle est fonction de la température de l'exposition et de la nature des rayons agissants ; son importance est très grande au point de vue de la marche générale de la décomposition du lévulose par les rayons ultraviolets du bruleur à mercure en quartz.

Nous avons reproduit l'expérience précédente un certain nombre de fois en faisant varier les durées d'exposition. Nous avons alors remarqué que le développement de l'acidité se fait d'une façon régulière jusqu'à un certain maximum pour rester ensuite constant vers la 50e heure d'exposition. On observe ensuite une altération profonde de la solution qui se traduit par l'apparition d'une coloration jaune dont l'intensité va en augmentant.

Que démontrent alors ces deux faits expérimentaux : arrêt du dégagement gazeux, puis arrêt de la formation

des composés à fonctions acides, sinon que pendant l'action des radiations ultra-violettes globales de l'arc au mercure dans le vide sur le lévulose en solution aqueuse il y a une superposition de réactions. La première d'entre elles doit vraisemblablement consister en une scission de la molécule au voisinage du carbonyle. C'est sans doute à cette décomposition initiale que correspond le processus de dégradation aboutissant à l'aldéhyde formique et à l'oxyde de carbone. Parallèlement il est logique d'admettre la formation des composés acides, dont la condensation en atome de carbone doit diminuer de plus en plus puisqu'on peut caractériser parmi les produits résultant de la réaction, l'acide carbonique terme ultime de la décomposition des matières sucrées.

En réalité comme nous l'avons écrit plus haut, le phénomène est compliqué par l'existence des réactions secondaires produites par les corps formés sous l'action propre des rayons ultra-violets réagissant les uns sur les autres pour former des composés à édifice moléculaire plus ou moins compliqué. La suite des réactions ayant pour point de départ la rupture moléculaire du d. fructose ou de son premier produit d'oxydation, son osone, au voisinage du carbonyle est alors faussée. On pourrait théoriquement écrire que le d. fructose dans nos expériences, après le passage par le stade osone se décompose en aldéhyde formique, oxyde de carbone et acide trioxybutyrique, ce dernier corps donnant par la suite le glycol, l'acide glycolique, aldehyde glycolique, le glyoxal, l'acide

glyoxylique, l'acide oxalique, l'acide carbonique. C'est une série de réactions possibles dont nous n'avons pu saisir que les termes qui, étant gazeux ou volatils, étaient protégés au fur et à mesure de leur formation contre les actions secondaires se produisant au sein de la solution en expérience. Mais le fait que le pouvoir absorbant de nos solutions irradiées varie pendant le temps de l'opération nous permet de croire qu'il peut se substituer à la réaction que nous venons d'exposer un ou plusieurs autres modes de décomposition. Les arrêts successifs du dégagement gazeux puis de la production d'acides et enfin l'apparition de produits colorés sont autant de phénomènes qui viennent à l'appui de notre manière de concevoir l'ensemble de l'action des rayons ultra-violets sur le lévulose que nous venons d'indiquer.

Jean Bielecki et Victor Henri (1) ont étudié dans un grand travail d'ensemble, l'absorption quantitative des rayons ultra-violets par les corps organiques purs ou en solution. Ils ont trouvé que pour les acides monobasiques l'absorption est très forte, environ 2.000 fois plus que celle de l'alcool méthylique par exemple. Pour les acides bibasiques, si les deux groupements carboxyles sont liés entre eux (acide oxalique) l'absorption est extrêmement forte : environ 15 fois plus que celle des acides monobasiques donc 30.000 fois plus que celle de l'alcool méthylique. Si au contraire les COOH sont liés par un certain nombre de CH_2 l'absorption n'est plus qu'une fois et de-

(1) A. d. S., 19 août 1912.

mie plus forte que pour les acides monobasiques.

La conclusion du travail de ces auteurs, qui ont montré ainsi le grand pouvoir absorbant de la fonction acide nous permet d'expliquer l'augmentation de l'absorption de nos solutions de lévulose pendant leur irradiation. C'est l'apparition de groupements carbonyles qui pour une part importante est la cause de la modification du pouvoir absorbant des liqueurs de lévulose. Modification entraînant des changements dans les réactions produites tout au début de l'action des rayons ultra-violets et dont le résultat est d'ajouter à la complexité des phénomènes à observer, une difficulté expérimentale pour ainsi dire insurmontable puisque la composition essentiellement variable de la solution irradiée modifie elle-même qualitativement et quantitativement la nature du rayonnement qui la pénètre.

Conclusions générales. — Lorsqu'on soumet des solutions aqueuses de lévulose pur à l'action des rayons ultra-violets émis par une lampe à mercure en quartz à des températures variant entre 20° et 70°, en présence ou en l'absence d'air, la molécule de ce sucre subit une dégradation profonde allant jusqu'à la formation d'aldéhyde formique et d'oxyde de carbone (1).

Après nous, Daniel Berthelot et Gaudechon (2) ont obtenu la formation des mêmes composés en irradiant avec les mêmes agents des solutions aqueuses de lévulose à

(1) Bierry, Victor Henri et Albert Ranc. A. d. S. 25 juillet 1910.
(2) A. d. S. 1er août 1910.

1o % placées sur le mercure à la température de 80° à 90°.

Au cours de ce chapitre nous avons montré l'importance biologique des résultats de nos expériences quant à la formation photochimique de l'aldéhyde formique pendant la décomposition d'un hexose.

L'obtention de l'oxyde de carbone dans les mêmes conditions expérimentales offre aussi un certain intérêt. Suivant les idées de Marcellin Berthelot ce gaz serait en effet la forme initiale du carbone au début de la synthèse naturelle des matières ternaires dans l'organisme végétal. Cet illustre savant disait en 1864 ; « Par le concours de la lumière solaire et des parties vertes des végétaux, l'acide carbonique et l'eau sont décomposés ; ils éprouvent une réduction telle, qu'il se dégage un volume d'oxygène égal à celui que renferme l'acide carbonique. C'est là un fait d'expérience. On peut le traduire en disant que, par le fait de la respiration végétale, l'eau passe à l'état d'hydrogène et l'acide carbonique à l'état d'oxyde de carbone. Ces deux corps ainsi réduits réagissent l'un sur l'autre à l'état naissant, et engendrent tous les composés naturels (1) ». Dans son esprit, Marcellin Berthelot donnait ainsi aux deux produits de réduction de l'acide carbonique et de l'eau un rôle prépondérant dans toutes les synthèses qui se réalisent dans l'organisme végétal. Tout au moins dans leur généralité on peut dire que ces vues ont

(1) Boussingault a écrit aussi : « Chacune des deux faces du limbe d'une feuille concourt à la fixation du carbone dans l'organisme végétal ou de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène résultant de la décomposition simultanée de l'acide carbonique et de l'eau.

été entièrement adoptées. Dans les points de détails elles ont été modifiées et précisées au fur et à mesure que nos connaissances sur la constitution des principes sucrés devenaient plus nettes. Les interprétations de la théorie de Baeyer prévoient en effet l'existence d'un stade oxyde de carbone et le fait que nous le trouvions comme produit de la décomposition photochimique d'une molécule sucrée vient à l'appui de cette manière de voir les choses.

Nous ajouterons que l'oxyde de carbone peut avoir une importance de tout premier ordre dans la formation des substances organiques, autres que les sucres, contenues dans les cellules végétales, ce corps se combinant avec une extrême facilité avec la plupart des substances organiques (1).

Il est possible d'attribuer un rôle analogue aux acides qui se forment pendant la décomposition photochimique des sucres. De façon générale, les hydrates de carbone, pendant leur dégradation sous l'influence des rayons ultra-violets de la lampe à mercure en quarts, produisant des corps à fonctions acides. Nous avons observé, nous-même, ce phénomène pour les alcools polyatomiques, les hexoses et les polyoses. Jean Bielecki et Wurmser (2) l'ont signalé aussi pour les polysaccharides. Pour l'amidon (3), ces auteurs ont suivi le développement de l'acidi-

(1) Dans le livre de Marcellin Berthelot « Leçons sur les méthodes générales de la synthèse en chimie organique » (1864), deux chapitres sont réservés à l'étude des composés d'addition de l'oxyde de carbone.

(2) A. d. S., 28 mai 1912.

(3) Amidon de fécule de pommes de terre déminéralisé par dissolution et congélation répétées.

té de leurs solutions d'expérience avec les deux méthodes de la conductivité électrique et des forces électromotrices. Avec la lampe à 110 volts et une durée d'irradiation de 255 heures, la conductivité qui était au début de 10.10^{-6} passe à 257.10^{-6}.

La concentration en ions hydrogène variait en même temps de $10.^{-5.34}$ à $10^{-2.93}$. La même acidité est obtenue seulement au bout de 6 heures avec la lampe à 500 volts.

Le tableau suivant indique la marche de cette réaction qui est rapide au début et qui se ralentit peu à peu.

Durée en heures	Conductivité $\times 10^{-6}$	Concentration en ions H
0.....	10	$10^{-5.34}$
1.....	38	$10^{-4.96}$
2.....	54	$10^{-4.90}$
6.....	111	—
22.....	166	$10^{-3.64}$
48.....	195	$10^{-3.28}$
70.....	240	$10^{-3.15}$
115.....	257	$10^{-2.93}$
255.....	257	$10^{-2.93}$

Dans l'élaboration des produits multiples qu'on trouve dans les plantes ces acides d'origine photochimique sont sans doute utilisés. Cette hypothèse semblerait être appuyée par les expériences de synthèse des hydrates de carbone par action de l'eau oxygénée sur les sels de calcium d'acides organiques dont nous avons précédemment parlé et par les essais de Neuberg (1) sur l'électrolyse la série des sucres.

(1) Bio chem. 2., t. 7, 1908.

LANE LIBRARY STANFORD UNIVERSITY

Cet auteur a obtenu en électrolysant la série des acides: d. gluconique, l. arabonique, l. erythronique, l. glycérique, glycolique, respectivement la série correspondante des corps : d. arabinose, i. érythrose, i. aldéhyde glycérique, aldéhyde glycolique, formolaldéhyde, ce qui se traduit dans chaque cas par un raccourcissement de la chaîne hydrocarbonée.

Ces recherches montrent bien que les acides peuvent être le point de départ d'une suite de réactions importantes de la biochimie végétale (1).

Nous nous sommes longuement expliqué sur les difficultés que présente la recherche, dans les solutions sucrées exposées à l'action des rayons ultra-violets, des corps à fonctions aldéhydiques et acides dont nous avons pu montrer en bloc l'existence, sans toutefois les caractériser individuellement. En résumé, dans les conditions d'expériences que nous avons décrites la molécule du d. fructose est décomposée avec formation d'aldéhyde formique, d'oxyde de carbone, d'anhydride carbonique, d'alcool méthylique, et de produits à fonctions acides et aldéhydiques.

C'est la première fois que sans ferments ni agents chimiques on obtient une telle dégradation de ce sucre.

---

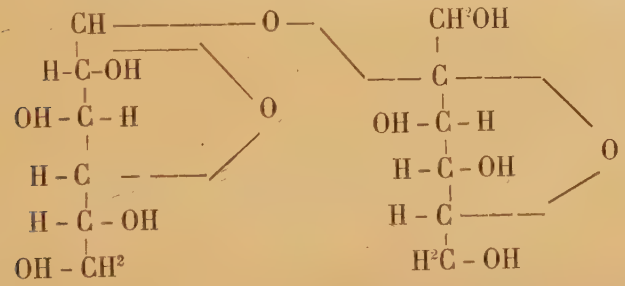
(1) Dans la théorie sur l'assimilation chlorophylienne de Liebig et Ballo, théorie dans laquelle le formol ne joue aucun rôle, on considère que les acides oxalique et formique marquent le premier terme de la réduction de l'acide carbonique, laquelle se poursuit en donnant les acides glycolique, succinique, tartrique. Cette série de condensations aboutirait au glucose par une réduction plus avancée.

CHAPITRE IV

Hydrolyse du saccharose sous l'action des rayons ultra-violets

Formule et constitution. — Dédoublement du saccharose en glucose et lévulose. — Auto-inversion du saccharose. — Inversion du saccharose par la lumière solaire et les rayons ultra-violets. — Procédés de recheche du sucre interverti. — Action hydrolysante des rayons ultra-violets. — Conclusions générales.

Formule et constitution. — Le saccharose ou sucre de canne est un biose non réducteur que Fischer (1) représente par le schéma suivant :



qui en fait à la fois un alcool octoatomique, un anhydride et un éther oxyde.

(1) Ber. der d. chem. 26 2400.

D'après Purdie et Irvine (1) cette formule de constitution se trouve confirmée par la méthylisation. Le saccharose en effet qui peut être alcoylé normalement par l'oxyde d'argent et l'iodure de méthyle ne subit alors aucune oxydation ou hydrolyse et donne comme produit final l'octaméthylsaccharose. Ce dernier corps par les acides minéraux dilués est transformé en un mélange équimoléculaire de tétraméthylglucose et de tétraméthylfructose. Le tétraméthylglucose cristallisé que l'on obtient est identique à celui préparé à partir du tétraméthylglucoside, celà prouve que le reste de glucose est dans la molécule de saccharose sous la forme γ oxyde. Cette molécule ne contient certainement pas de fonction aldéhyde ou cétose puisque les solutions de saccharose ne réduisent pas les sels des métaux lourds, ne recolorent pas la fuschine sulfureuse (2) et que le sucre de canne oxydé ne donne pas d'acide en C^{12}. Enfin il faut dire que Marchlowski (3) a annoncé une synthèse du saccharose par union d'une molécule de glucose à une molécule de lévulose en partant de l'acétochloroglucose et du d. fructose. Une pareille synthèse action de l'acétochlorhydrose ou de l'acétobromhydrose sur le lévulose avait été essayée sans succès par Colley et Wachorvitch et puis par Kônigs et Knorr (4).

Dédoublement du saccharose en glucose et lévulo-

(1) Trans. chem. Soc. *87* 1049.
(2) Villier et Favolle : A. d. S. 119 p. 75. 1894.
(3) Cité par Fischer dans « Faraday Lecture » 18 octobre 1907.
(4) Ber. der d. chem. *34* p. 557.

se. — Sous l'influence des agents d'hydratation la molécule du saccharose se dédouble en une molécule de d. glucose et une molécule de d. fructose suivant la formule :

$$C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^6H^{12}O^6$$

Le mélange de ces deux sucres ayant un pouvoir rotatoire lévogyre est désigné sous le nom de sucre interverti. C'est Dubrunfaut (1) qui le premier monra que le sucre interverti n'est pas chimiquement simple comme le croyaient Mitscherlich et Soubeiran. Bien inverti par les acides faibles ou les ferments le sucre de canne donne naissance à: « deux espèces de sucres différents, mélangés ou combinés à équivalents égaux». Ce savant détermina alors que l'un de ces sucres était du glucose droit et que l'autre, tout en possédant la même formule centésimale et en donnant par la fermentation la même quantité de CO_2 et d'alcool que le glucose cristallisé, en différait par le pouvoir rotatoire et par la facilité avec laquelle il était altéré et détruit par les acides dilués. Il fut identifié au sucre de l'inuline que nous désignons dans la nomenclature actuelle par le nom de lévulose ou d. fructose (2). Ce dédoublement du sucre de canne s'accomplit avec la plus grande facilité et on peut dire que du point de vue spécial de son hydrolyse le saccharose est le moins stable des polyoses connus (3).

---

(1) A. d. S. *29* 1849, p. 51:

(2) Dans un mémoire postérieur (A. d. S. 1856, t. 42 p,. 902). Dubrunfaut indiqua le moyen de séparer les deux hexoses constituants du saccharose par la chaux hydratée, le glucose donnant un glucosate de calcium soluble alors que le lévulosate de Ca est insoluble.

(3) Maquenne. Les sucres et principaux dérivés.

Il y avait quelques raisons d'admettre que l'inversion du sucre qui est favorisée par une élévation de température et qui est une décomposition de la molécule en glucose et lévulose avec fixation d'eau, pourrait absorber une certaine quantité de chaleur ; mais d'autre part il était permis de rapprocher le sucre de canne des éthers (1) qui se décomposent en fixant de l'eau, et en dégageant un certain nombre de calories. Fleury (2) qui a étudié le mécanisme de l'inversion a effectué des expériences qui paraissent démontrer que ce phénomène est exothermique. Petit (3) a trouvé que la quantité de chaleur dégagée par l'inversion d'une molécule gramme de saccharose dans 140 molécules d'eau était de 2 calories 633 à 58°5 et de 2 calories 675 à 63°. Le chiffre de 2 calories 3 est donné par cet auteur pour l'inversion à 15o° (4).

Graham signala la contraction ou, ce qui revient au même, l'augmentation de densité d'une solution de sucre de canne au moment de l'inversion. La valeur de cette contraction qui est relativement très grande et qui augmente avec la richesse de la solution sans toutefois varier proportionnellement aux quantités de sucre qu'elle contient a été déterminée par Chancel (5). L'hydrolyse du saccharose est un phénomène suffisamment lent pour

(1) Le schéma de Fischer qui donne à la molécule de saccharose une ponction éther oxyde autorise ce rapprochement.

(2) Ann. de Ch. et Phys. (5) 7, 404, 1876.

(3) A. d. S. *134* p. 111, 1902.

(4) Brown et Pickering (Trans. Ch. Soc. 1897) ont indiqué comme chaleur dégagée pendant l'inversion du saccharose par la sucrase, 3 calories 384 par molécule-gramme.

(5) A. d. S. 74 p. 376, 1872.

qu'on puisse le suivre quantitativement avec facilité ; aussi a-t-il fait l'objet d'un grand nombre de recherches théoriques et pratiques. Nous avons cru nécessaire avant d'étudier l'inversion de ce biose par les rayons ultra-violets d'exposer les travaux principaux qui ont trait à son auto-inversion c'est-à-dire à son hydrolyse sans intervention d'agents chimiques ou biochimiques.

Auto-inversion du saccharose. — Le premier, Soubeyran (1), étudia les changements moléculaires que le sucre de canne éprouve sous l'influence de l'eau et de la chaleur. « Le temps est un élément de la transformation, disait-il. L'action combinée de l'eau et de la chaleur peut être assimilée aux phénomènes qui se produisent sous l'action des acides étendus ; seulement comme l'eau n'a qu'une réaction très faible, la chaleur et le temps doivent nécessairement lui venir en aide ». En chauffant du sucre de canne à 100° en présence de très peu d'eau, Berthelot (2) observa qu'il se formait très lentement du sucre de raisin. Cette auto-inversion du saccharose était aussi connue de Dumas qui écrivit dans son Traité de Chimie: « L'eau maintenue à 100° pendant 15 à 20 heures suffit pour modifier le sucre qu'elle tient en dissolution. Il se convertit en glucose et sucre incristallisable ».

Maumené (3) et Béchamp (4) crurent voir l'inversion du saccharose produite par l'action de l'eau froide et

(1) J. de Pharm., t. II, p. 289:
(2) Ann. Ch. et phys. t. 38, p: 38:
(3) A. d. S. t. 33 p 914. 1854.
(4) A. d. S. t. 40 p. 430 1855.

simplement accélérée par la chaleur. Des recherches ultérieures de Béchamp (1) montrèrent que l'eau froide n'a aucun pouvoir inversif propre et que ses premières conclusions étaient erronées. Le phénomène d'hydrolyse qu'ils avaient remarqué provenait de l'action des microorganismes qui s'étaient développés dans leurs liquides d'expériences ((2).

En réalité, comme Raymann et Sulc (3) l'ont fait connaître le saccharose pur en solution dans l'eau distillée pure et maintenue à l'ébullition ne s'hydrolyse pas. Mais si la conductivité électrique de la solution est assez forte l'inversion se produit et avec une vitesse d'autant plus grande que les liqueurs sont plus concentrées. On admet que l'hydrolyse du saccharose dans ces conditions est due aux propriétés très légèrement acides de ce sucre.

Prinsen-Gorligs (4) a reconnu que l'inversion s'accélère par la formation même des deux monoses réducteurs, le glucose et le lévulose qui sont plus acides que le saccharose. Le fait a été vérifié par Thorwald-Madsen (5) et Cohen (6) qui ont étudié la vitesse de saponification par la soude de l'acétate de méthyle en présence de différents sucres et qui ont constaté une neutralisation partielle de

(1) Ann. C. Phys. 1858 (3) t. 54 p: 28:

(2) L'addition de sels réputés antiseptiques empêche l'inversion par l'eau froide.

Classer (J. pakt. Ch. t. 103 p, 449, 1868) malgré les constatations de Rechamp persista à reconnaître à l'eau pure et froide une action inversive et l'absence de tout ferment.

(3) Chem. Centr. 1897, I 219, II 476 et 1898 I 608.

(4) B. de l'A. des Chimistes de sucrerie 1898-1899, p. 63.

(5) Z. physik. chem. 1901 t. 36, p. 290:

(6) Z. physik. chem. 1901 t. 37, p. 69:

l'alcali provoquant une diminution de son pouvoir saponifiant. Cependant l'acidité plus forte du sucre interverti que celle du saccharose n'est pas suffisante pour expliquer l'augmentation croissante du coefficient d'auto-inversion remarquée par C. Kullgren (1). D'après cet auteur il y aurait décomposition du sucre interverti dans l'eau bouillante avec production d'un nouvel acide dont la quantité serait à peu près proportionnelle à la quantité de sucre interverti (2). Déjà en 1895 Prinsen-Gerligs avait montré que les sels inorganiques intervertissaient le sucre de canne en présence de glucose et à une température élevée. Il avait reconnu par la suite que les sels dont il s'était servi n'avaient par eux-mêmes qu'une action inversive peu appréciable. Au contraire le glucose se comporte comme un acide faible n'intervertissant pas par lui-même mais qui, en présence d'un sel neutre met une partie de l'acide de celui-ci en liberté. D'une nouvelle série d'expériences qui furent faites par cet auteur (3) dans le but d'examiner l'importance des facteurs temps et quantités de saccharose, de glucose et de sels neutres, il résulte que la durée du traitement a la plus grande importance sur l'hydrolyse. Bien que la proportionnalité ne soit pas rigoureuse il existe une relation très étroite entre la du-

(1) Z. physik. chem. 1902 t. 41 p. 407:
Z. physik. chem. 1903, t. 43 p. 701:

(2) Mellor et Bradshaw dans leur étude sur la cinétique de l'inversion du sucre admettent la production de cet acide qui leur permet d'expliquer comment la réaction d'inversion du sucre par les acides dilués s'écarte de la marche des réactions monomoléculaires dont cependant elle est le type communément admis

(3) Prinsen-Gerligs, loc. cit.

rée du chauffage et la quantité de sucre interverti. La quantité de sel n'a pas beaucoup d'influence alors que le rapport entre le poids du saccharose et le poids du glucose en a une considérable (1). Lorsque la quantité de glucose est plus grande que celle du saccharose, celui-ci disparaît ; dans le cas contraire le pouvoir inversif diminue de moitié, ce qui démontre d'une façon péremptoire que le glucose est bien le principal agent d'inversion. Néanmoins il n'est pas le seul sucre qui possède cette propriété. Si les polysaccharides sont à peu près sans action, à part le maltose qui est un disaccharide réducteur, les monosaccharides réagissent énergiquement. Prinsen-Gerligs expliqua leur action inversive en admettant que leurs groupements aldéhydiques ou cétoniques se combinent avec la base du sel dont ils mettent l'acide en liberté. Dans cet ordre d'idée, il a essayé d'appliquer sa méthode de recherches à d'autres aldéhydes sans pouvoir obtenir de résultats intéressants. Il en fut de même pour quelques essais qu'il fit avec des alcools à point d'ébullition élevé qui ont une tendance à se combiner avec les bases.

Raymann et Subc (2) qui avaient fait connaître la stabilité des solutions de sucre pur dans l'eau pure à l'ébullition comme nous l'avons rappelé précédemment, mon-

(1) Des expériences furent faites avec les chlorures alcalins et alcalino-terreux. L'auteur observa des différences dues à leur plus ou moins grande facilité de décomposition. Dans le cas des sels organiques il faut tenir compte, pour établir la comparaison, de leur facilité de décomposition et du pouvoir inversif des acides des sels considérés. Si la décomposition des sels sous l'influence du glucose avait lieu d'après une loi qui permette d'évaluer la quantité d'acide mis en liberté, ces expériences permettraient de comparer les pouvoirs inversifs de certains acides.

(2) Raymann et Sulc. (loc. cit.).

trèrent qu'au contraire, dans les mêmes conditions en présence de cuivre d'argent, de platine, de palladium (1) il y a formation de sucres réducteurs. Ces métaux, suivant l'expression des auteurs, agiraient: « par catalyse en exaltant l'action inversive de l'eau ». Il faut signaler à ce sujet que d'après Bordt (2) la glycérine ralentirait une pareille inversion, alors qu'au contraire, d'après Donath (3) elle la favoriserait.

L. Lindet (4) a repris cette étude de l'auto-inversion du saccharose en faisant des expériences rigoureusement comparables, en chauffant dans l'eau bouillante d'un bain-marie à niveau constant pendant 4 heures, des solutions de sucre de canne à 10 %. Tout au début de ses recherches cet auteur remarqua que si le vase dans lequel on fait l'inversion est en verre blanc le liquide lui enlève une quantité de silicates alcalins suffisante pour arrêter l'hydrolyse en saturant la légère acidité du sucre. Dans le cas de l'emploi de vase métallique dans les mêmes conditions on obtient des résultats variants de 1 à 20. Il opéra alors dans des fioles équilibrées « c'est-à-dire choisies parmi celles qui, après un chauffage préalable, ont fourni une même quantité de sucre interverti, dans des conditions identiques ». Le Cuivre, le Plomb, l'Etain, le Bismuth activent beaucoup l'inversion ; l'Aluminium et l'Antimoine l'activent légèrement alors que le Nickel,

(1) L'Iridium est sans action.
(2) Z. Vereins Rubenzucker Ind. 1894, p. 703.
(3) Z. fur prakt. Chem. (2) 49 p. 546.
(4) B. Ass Chimistes de sucreries, t. 21 1903-1904, p. 946.

le Chrome, l'Arsenic, l'Or, le Platine, l'Argent, le Mercure sont indifférents. Le Cobalt, le Cadmium, le Manganèse, le Fer, et le Zinc ont au contraire une action retardatrice très nette. Lindet croit que la formation au contact de l'eau aérée et des métaux d'hydrates d'oxydes joue un rôle important dans ces actions et permet d'expliquer quelques-unes des différences de pouvoir inversif des métaux, que ses expériences ont mises en évidence. C'est ainsi que le Cu, le Pb, le Sn agités à la température ordinaire avec de l'eau distillée aérée, mettent en solution des traces infinitésimales d'hydrates d'oxydes. Ces liqueurs ont alors un pouvoir inversif double de celui de l'eau distillée ordinaire. Les hydrates d'oxydes de ces métaux, même en très petites quantités, accélèrent donc l'auto-inversion du sucre et ceci suivant Lindet : « en transportant H_2O sur le saccharose pour se rehydrater incessamment ou bien, en agissant à la façon des acides aisément dissociables et actifs par leurs ions H, ou encore en formant des sucrates dissociables. Le retard apporté à l'inversion par le Zinc, le Magnésium etc., s'explique aussi par la formation d'hydrates d'oxydes qui, étant alcalins, saturent la légère acidité propre des sucres. L'or, le platine, le mercure, l'argent ne pouvant dans ces conditions donner des oxydes sont indifférents. M. Lindet a confirmé ses résultats en chauffant des solutions de sucre de canne dans des vases de métal. Il remarqua que l'inversion est bien plus rapide avec de l'eau distillée aérée qu'avec de l'eau distillée privée de gaz par une récente

ébullition. Un vase d'aluminium dont les parois, au cours de l'expérience, se couvrent d'alumine donne des invertions de plus en plus fortes. On le « désammorce » en le lavant à l'acide sulfurique puis à l'eau. « Si on écrouit le métal, on le rend moins poreux, moins attaquable et l'inversion se ralentit : mais si au contraire on le frotte avec du papier émeri, l'inversion s'accélère (1) ». L'ensemble de tous ces faits justifie la théorie de la formation d'hydrates d'oxydes des métaux catalysant l'autoinversion de saccharose. Ces hydrates d'oxydes sont d'ailleurs peu stables et ils jouent le rôle de corps intermédiaires, rôle qui peut se rapprocher de celui joué par les hydrures instables dans la méthode de déshydrogénation et d'hydrogénation catalytiques de Sabatier. Les recherches de Lindet ont été reprises et leurs conclusions confirmées par Rudolf Vondrack (2) qui expliqua la contradiction qui existe entre les résultats de Lindet et ceux de Raymann et Sule au sujet de l'action du platine en admettant que dans les expériences de ces derniers le noir de platine ait provoqué une oxydation du sucre.

Inversion du saccharose par la lumière solaire et par les rayons ultra-violets. — L'étude de la réaction de dédoublement du sucre de canne sous l'influence des radiations lumineuses ou des rayons ultra-violets a fait l'objet d'un certain nombre de travaux qu'il est utile de rappeler avant d'entreprendre la description des expérien-

(1) Lindet (loc. cit.).
(2) Z. physik. Chem. t. 50 p. 560, 1905

ces que nous avons effectuées pour résoudre définitivement ce problème.

Dès 1871, Raoult (1) avait observé l'apparition de corps réducteurs, qu'il attribua à une inversion du saccharose dans des solutions de sucre exposées à la lumière. Il opéra sur des solutions à 20 % dont des volumes égaux étaient introduits dans des tubes de verre blanc, puis soumis quelques minutes à l'ébullition et isolés de l'air extérieur par une fermeture immédiate des tubes à la lampe. Ces tubes ainsi préparés furent placés dans des conditions identiques de température l'un à l'obscurité, l'autre à la lumière solaire. Après cinq mois d'exposition Raoult constata que seul le liquide du tube isolé réduisait le réactif cupro-potassique de Barresvill ce qui indiquait une inversion du saccharose dans ces conditions d'expériences.

Kreusler (2) ne put constater le même fait. Il ne se produisit de glucose, dans les essais qu'il fit, que lorsque l'air n'était pas complètement expulsé du tube scellé et cet auteur affirma alors qu'à la température ordinaire les solutions de saccharose restent parfaitement inaltérées par la lumière pourvu qu'elles soient stériles.

Dans l'étude de l'action de la lumière solaire sur les substances hydrocarbonées que Duclaux (3) publia en 1885 les résultats des expériences de Raoult furent encore contestés et l'inversion qu'il avait signalée fut attribuée

(1) A. d. S. 73. 1871 p. 1049
(2) Ber. der d. chem. t. VIII p. 93.
(3) Ann. Inst. agronomique 1884-1885 p. 233.

uniquement à l'action de moisissures microscopiques. Néanmoins Duclaux signala que la lumière solaire avait une action accélératrice sur l'hydrolyse du sucre de canne par les acides minéraux et organiques. Cette influence de la lumière solaire sur la marche de l'inversion du saccharose fut étudiée en détail par Gillot (1). Cet auteur fit agir sur des solutions de saccharose à invertir par les acides, à température constante, certains groupes de rayons séparés des autres par une série d'écrans formés par des liquides colorés et il compara les vitesses des réactions observées de cette façon avec la vitesse dans l'obscurité complète. Il obtint les résultats suivants :

	Pouvoir rotatoire
Obscurité absolue	+ 20°,31
Sulfate de cuivre dilué	+ 15°,51
Sulfate de cuivre concentré	+ 17°,51
Eau distillée	+ 17°,51
Acide rosolique	+ 18°,21
Violet de Méthyle	+ 18°,21
Chlorure de cuivre	+ 18°,21

Ces chiffres qui indiquent évidemment une action accélératrice de l'hydrolyse pour certains groupes de rayons de la lumière solaire n'ont toutefois de valeur que si toutes les expériences qui ont permis ces mesures ont été faites à une température rigoureusement constante. Quelques années plus tard, Neuberg (2) trouva qu'en présence de sels d'uranyle et de sels ferriques la lumière solaire

(1) A. Royale Belgique 1900 p. 863
(2) Biochem. Z. 13. 1908 p. 305 et 29. 1910 p. 279.

intervertissait le saccharose. Puis, Bierry et Victor Henri (1) signalèrent que le saccharose en solution, exposé aux rayons de la lampe à mercure en quartz, donnait naissance à des produits réducteurs. D. Berthelot et Gaudechon (2) en étudiant l'action des rayons ultra-violets sur le saccharose constatèrent que les gaz qui prennent naissance pendant cette action sont formés par un mélange des différents gaz qui se dégagent de solutions de glucose et de lévulose exposées dans les mêmes conditions. Ils en conclurent que le sucre de canne est dédoublé sous l'influence des radiations ultra-violettes.

La preuve directe et irréfutable de l'existence d'une action hydrolysante des rayons ultra-violets qu'aucun auteur n'avait jusqu'alors donnée, ne se trouve pas non plus dans les expériences de Guntz et Minguin (3), ni dans les recherches de H. Euler et H. Ohlsen (4). On se heurte en effet à un certain nombre de difficultés techniques quand on veut démontrer la présence des produits de dédoublement du sucre de canne dans des solutions irradiées par les rayons ultra-violets (5). Cette recherche est rendue délicate par la formation au sein de ces solutions de produits réducteurs et optiquement actifs autres que le glucose et le lévulose (6). Dans de semblables conclusions, les

(1) C. R. Biologie. 14 mai 1910.
(2) A. d. S. août 1910
(3) A. d. S. t. 152 p. 372. 1911.
(4) J. de chimie physique. T. IX n° 2 1911 p. 416.
(5) D'après Pouguet. (J. de pharmacie 1910 p. 540) la vitesse d'hydrolyse des acides est triplée lorsque l'invasion s'effectue en présence des rayon ultra-violets.
(6) Il y a formation d'aldéhyde formique et d'autres corps à fonctions aldéhydique ou cétonique donnant des combinaisons avec la phénylhydrazine.

renseignements que l'on pourrait tirer d'un examen polarimétrique ou d'un essai à la liqueur de Fheling seraient entachés d'erreurs, surtout, si voulant obtenir une forte inversion on a fait des expériences avec de longues durées d'exposition.

Procédés de recherche du sucre interverti. — Le sucre interverti en présence de saccharose peut être décelé par deux moyens : 1° l'isolement du lévulose à l'état de combinaison calcique par la méthode de Jungfleisch et Lefranc (1) et 2° la préparation des hydrazones du glucose et du lévulose par le procédé Tanret (2), ces deux méthodes permettent de régénérer l'un ou les deux monoses en passant par des dérivés caractéristiques.

Méthode de lévulosate de calcium. — Cette méthode consiste en l'application à la recherche du lévulose dans un mélange de saccharose et de sucre interverti du procédé classique de Jungfleisch et Lefranc pour la préparation de cet hexose.

Le liquide à analyser étant maintenu à la température de 32°, on l'additionne d'un excès d'hydrate de chaux pure et on agite vivement. Par filtration sur un filtre tiédi on sépare la chaux non combinée, puis on abandonne le liquide à la cristallisation à 0°.

Les cristaux de lévulosate de calcium obtenus sont séparés du glucosate de chaux et des saccharosides calciques

(1) Jungfleisch. Manipulation de chimie.
(2) B. S. C. 1902 p. 392

qui sont restés en solution, par essorage et lavage à l'eau glacée. La combinaison calcique du lévulose est ensuite décomposée par l'acide oxalique, l'excès nécessaire de ce réactif est éliminé par agitation avec du carbonate de chaux en poudre et la solution de lévulose après filtration est concentrée dans le vide à basse température jusqu'à élimination complète du dissolvant.

Le résidu de cette évaporation est dissous dans l'alcool absolu à l'ébullition. Par refroidissement il se dépose en sirop épais que l'on sépare par décantation. On ajoute à la liqueur alcoolique ainsi séparée quelques cristaux de lévulose pur qui amorce la cristallisation. Les cristaux qui se forment assez lentement sont lavés à l'alcool absolu froid et désséchés dans le vide sulfurique.

Pratiquement on ne peut utiliser ce procédé que pour des recherches où on se trouve en présence d'une quantité assez forte de sucre interverti par rapport au saccharose. Dans un certain nombre de cas où cette condition se trouvait réalisée, il nous a donné de bons résultats. Il n'en a pas été de même quand, dans nos liquides d'expériences, il n'y avait qu'une faible hydrolyse. La tendance marquée des solutions de lévulosate de calcium à la sursaturation, la présence dans les liqueurs de différents saccharoïdes calciques modifiant sensiblement les conditions de solubilité, nous ont empêché de déceler la formation du d. fructose dans des expériences où l'application de la méthode de Tanret modifiée, que nous décrirons, donnait des résultats positifs.

Méthode des hydrazones de Tanret : — On emploie cette méthode pour extraire les sucres réducteurs de leur mélange avec les sucres hydrolysables. Elle consiste en une transformation des monoses en phenylhydrazones que l'on peut facilement isoler puis décomposer pour en libérer les sucres générateurs. Cet élégant procédé qui permet de retirer d'un mélange, de 77 % (lévulose) a 32 % (glucose) les monoses qu'il contient, s'applique de la façon suivante :

On dissout le mélange à étudier dans son poids d'eau distillée, et on le chauffe avec un excès de phénylhydrazine pure, dans un tube scellé placé au bain-marie bouillant pendant 20 minutes. Après refroidissement la phenylhydrazine non combinée est enlevée en agitant plusieurs fois la liqueur avec du benzène. Dans ces conditions, si la solution est suffisamment concentrée, les hydrazones formées se précipitent, dans le cas contraire cette précipitation ne peut être obtenue que par saturation du liquide avec du sulfate de magnésie. La séparation du sucre hydrolysable des hydrazones se fait ensuite par épuisement avec de l'acétate d'éthyle neutre. L'extrait éthéré que l'on obtient est évaporé sous pression réduite et le résidu est repris par l'eau où il se dissout entièrement (1). On ajoute alors à cette solution aqueuse un excès d'aldehyde benzoïque et on chauffe au tube scellé pendant deux heures au bain-marie bouillant, pour dé-

(1) Quelquefois il s'est formé au cours de l'opération des osazones qui sont insolubles dans l'eau, on peut ne pas en tenir compte et les éliminer par filtration.

composer l'hydrazone. Le liquide refroidi est réduit au 1/4. On l'épuise à l'éther et on l'abandonne à la cristallisation après concentration. Le sucre que l'on obtient ainsi peut être purifié par la suite. Nous nous sommes heurté, dans l'application de ce procédé de recherches à nos liquides d'expériences, aux mêmes difficultés que nous avions rencontrées avec l'emploi de la méthode au lévulosate de calcium. Il est, en effet, nécessaire d'avoir une assez forte concentration en sucre interverti pour parvenir à isoler les hydrazones formées et à en récupérer le mélange des deux monoses. Nous avons songé à apporter à la méthode de Tanret une modification permettant de déceler de petites quantités de lévulose et de glucose en présence d'une grande quantité de saccharose.

Méthode des hydrazones modifiée. — Lorsqu'on ajoute à une solution aqueuse d'une hydrazone d'un sucre un excès d'acétate de phénylhydrazine et que l'on porte ce mélange au bain-marie bouillant, l'hydrazone se transforme en osazone. Dans le cas de mélange des hydrazones du glucose et du lévulose qui prennent naissance par action de la phénylhydrazine sur le sucre interverti, il se forme une ozazone unique qui est la phénylglucosazone.

Nous avons utilisé cette réaction de transformation des hydrazones en ozazones pour modifier la méthode de Tanret de façon à obtenir un corps facile à identifier et qui soit caractéristique du sucre interverti (1). Les essais que nous avons faits selon le mode opératoire suivant avec des solutions

(1) La méthode de la phénylglucosazone ne peut être employée directement sans passer par le stade des hydrazones, car le saccharose se dédouble par simple ébulition avec l'acétate de phénylhydrazine.

de sucre interverti de titre connu, nous ont montré qu'ainsi simplifié le procédé des hydrazones permet de déceler de très petites quantités de lévulose et de glucose en présence d'un grand excès de saccharose, alors que l'emploi des procédés précédemment décrits ne nous eût pas permis de les mettre en évidence.

Le liquide à analyser est amené à consistance sirupeuse par évaporation dans le vide à basse température. Le sirop ainsi obtenu est chauffé dans un matras scellé avec un excès de phénylhydrazine pure pendant 20 minutes au bain-marie bouillant. Après refroidissement et traitement par la benzine pour éliminer la phénylhydrazine non entrée en réaction on sature la liqueur avec du sulfate de Magnésium (1) et on l'épuise plusieurs fois à l'éther acétique.

Cette solution éthérée après filtration, est évaporée à sec dans le vide. Le résidu de cette évaporation est traité par l'alcool absolu bouillant. On filtre et on évapore à sec la liqueur alcoolique. Dans le cas de la présence de sucre interverti on a alors un résidu soluble dans l'eau et si on chauffe une demi-heure au bain-marie à 100° sa solution aqueuse, après filtration, avec de l'acétate de phenylhydrazine, il se forme un précipté cristallin de phénylglucosazone insoluble dans l'eau bouillante. Placés sur un filtre durci, ces cristaux sont lavés à l'eau chaude, à l'acétone étendue de son volume d'eau, à l'alcool méthylique pur, à l'éther anhydre et finalement on les dessèche dans le vide sulfurique. Ils doivent fondre instantanément à 230°.

Action hydrolysante des rayons ultra-violets : — L'emploi combiné des méthodes dont nous venons d'achever la description permet de saisir l'apparition des

(1) La phénylglucoshydrazone soluble dans quelques parties d'eau est précipitée de ses solutions par le sulfate de magnésie (Tanret loc. cit.).

hexoses, glucose et lévulose dans les solutions de sucre de canne exposées aux rayons ultra-violets sans avoir à craindre les causes d'erreurs provoquées par la complexité de composition de la solution dans laquelle doit s'effectuer la recherche. Nous avons d'ailleurs dit précédemment pourquoi les procédés classiques employés pour démontrer l'inversion du saccharose, c'est-à-dire l'examen du pouvoir rotatoire et la détermination des pouvoirs réducteurs, ne pouvaient être appliqués à nos expériences. Mais il ne suffit pas pour mettre en évidence l'action hydrolysante propre des rayons ultra-violets d'avoir une méthode d'analyse précise des liquides sucrés irradiés. Il faut encore au cours des expériences se mettre à l'abri de l'auto-inversion du saccharose. En d'autres termes, suivant ce que nous connaissons de ce phénomène, il faut opérer à une température au plus égale à 50° et éviter l'auto-acidification de la liqueur exposée aux rayons de la lampe à mercure. Dans nos nombreuses expériences qui peuvent se ramener aux types suivants. nous nous sommes toujours préoccupé de réaliser ces conditions de température et de milieu.

Toutes nos opérations ont été faites avec du saccharose chimiquement pur du commerce. Pour éviter totalement l'action des sels minéraux nous l'avons fait cristalliser plusieurs fois de suite dans de l'eau distillée très pure.

Les cristaux après lavage à l'alcool 95° chaud puis à l'alcool 95° froid furent essorés et desséchés à l'étuve à basse température. Le produit ainsi obtenu ne réduisait

pas la liqueur de Fehling (1). Pour des concentrations de 5 % les solutions possèdaient une conductivité électrique égale à 18.10^{-6} à 22° et un pouvoir rotatoire de 66°,4 à 20°.

Action des rayons ultra-violets sur des solutions de saccharose pur dans le vide à 40° : — Nous avons placé dans un ballon de quartz de 200 cmc. de capacité, 150 cmc. d'une solution de saccharose pur à 5 % dans de l'eau distillée bouillie. Ce ballon était fermé par un bouchon à l'émeri laissant passer un tube de verre calibré et muni d'un robinet. Grâce à ce dispositif le vide put être fait dans l'appareil à l'aide d'une trompe à eau. Le ballon fut ensuite placé entre deux lampes à mercure en quartz à une distance d'environ quinze centimètres. Ces deux lampes étaient montées parallèlement sur courant de 110 volts. Elles possèdaient une longueur de tube lumineux de 60 mm. et brûlaient à l'air libre au régime de 60 volts et 3, 1 ampères. Dans ces conditions, ainsi que nous nous en sommes assuré la température maxima de la solution sucrée était de 40°.

Au bout de 72 heures d'exposition on observe un dégagement de bulles gazeuses. L'opération étant alors arrêtée, on voit que la solution est devenue acide au tournesol. Elle renferme de l'aldehyde formique en assez grande quantité ; en effet, 5 cc. de cette solution mélan-

(1) Il est fréquent de rencontrer des échantillons de saccharose parfait quant à la teneur en sels minéraux mais possédant un léger pouvoir réducteur provenant d'une hydrolyse produite pendant la préparation.

gés avec 1 cc. d'acide sulfurique pur et 5 cc. d'une solution alcoolique fortement sulfurique de bisulfite de rosaniline se colore rapidement en rose. Après neutralisation par le carbonate de chaux le reste de la solution est concentré dans le vide à 40° jusqu'à consistance sirupeuse. Le sirop obtenu, qui réduit la liqueur de Fehling à la température ordinaire, est additionné de 2 gr. de chaux éteinte pure, finement pulvérisée, filtré de suite et maintenu à la glacière à 0° pendant 12 heures. On obtient un dépôt assez volumineux de cristaux blancs qu'on décante et lave à plusieurs reprises avec de l'eau glacée. De ce lévulosate de calcium traité comme nous l'avons indiqué précédemment on isole en nature du lévulose ayant un pouvoir rotatoire de 84° et donnant une osazone caractéristique cristallisant en branche de genêt et qui, convenablement purifiée, fond instantanément sur bloc Maquenne à 230°. Dans ces conditions d'expérience, l'hydrolyse du saccharose est nettement mise en évidence. Mais on est en droit de se demander si cette inversion est le fait des rayons ultra-violets ou si elle n'est qu'un phénomène secondaire résultant de l'action d'acides provenant de l'oxydation brutale de la molécule du sucre de canne agissant sur l'excès de ce corps contenu dans la solution (1). Pour résoudre cette question, nous avons ef-

(1) On sait que les acides organiques hydrolysent le saccharose. Ils ont un pouvoir inversif moindre que celui des acides minéraux, mais comme leur action sur les produits de l'hydrolyse est nulle dans certaines conditions de concentration et de durée de contact, ils ont pu être employé par Jungfleich et Gimbert pour préparer le sucre interverti pur (A. d. S. 108 p. 144, 109 p. 867)

fectué des expériences en milieu maintenu neutre par la présence, dans la solution au cours de l'irradiation, de Carbonate de Calcium en poudre fine.

Action des rayons ultra-violets sur des solutions de saccharose pur, dans le vide, à 40°, en présence de carbonate de Calcium : — Une solution de saccharose à 5 % fut irradiée dans les mêmes conditions que précédemment, après avoir été mélangée avec 1 gr. 50 de Carbonate de Calcium (1). Au bout de la 72e heure d'exposition l'opération fut arrêtée sans qu'on eût observé de dégagement gazeux. La solution, qui avait été agitée fréquemment, était neutre au tournesol et elle contenait de l'aldehyde formique.

Après concentration, nous avons fait agir la phenylhydrazine en tube scellé, sur le sirop obtenu. Les hydrazones des deux monoses formés pendant l'action des rayons ultra-violets furent séparées de l'excès de saccharose par l'éther acétique et l'alcool absolu. Leur solution aqueuse, traitée par un léger excès d'acétate de phenylhydrazine donna au bain-marie bouillant des cristaux de phenylglucosazone que nous avons caractérisés par les moyens habituels. L'obtention de ce corps est la preuve de l'existence du sucre interverti dans nos solutions de saccharose après irradiation en milieu neutre.

(1) Il est intéressant de noter qu'une solution de saccharose témoin (150 cc) à 5 % maintenue à 40° pendant une heure de contact avec du carbonate de chaux pulvérisé et lavé (1 gr 5) puis filtrée à une conductivité électrique augmentée dans la proportion de 8 à 1.

Action des rayons ultra-violets sur des solutions de saccharose pur, à l'air libre, à 25°. — Cette étude a été faite en exposant une solution de saccharose dans des cuves de porcelaine placées à 12 cm. du tube lumineux de la lampe à mercure en quartz. La température des liquides ne dépassa jamais 25°. L'eau qui disparaissait par suite de l'évaporation lente était remplacée régulièrement par de l'eau distillée.

Nous avons irradié dans ces conditions 500 cmc. d'une solution de saccharose à 5 % pendant 185 h. Au bout de ce temps cette liqueur devenue franchement acide au tournesol. Une prise d'essai ne colora que lentement le bisulfite de rosaniline en solution sulfurique ce qui indiquait la présence de traces d'aldéhyde formique. Nous avons nettement mis en évidence ce corps par la réaction de Trillat. Par condensation au bain-marie bouillant avec la dimethylaniline en milieu sulfurique, l'aldéhyde formique contenu dans 50 cmc. de la solution donne naissance au tetraméthyldiamido diphenylméthane qui est caractérisé par la solution bleue de son hydrol, dans l'acide acétique.

Dans la solution de saccharose ainsi exposée, nous avons décelé le sucre interverti par la méthode de Tanret modifiée, après avoir neutralisé et concentré cette solution.

Action des rayons ultra-violets sur des solutions de saccharose pur à l'air libre à 25° en présence de carbonate de calcium. — Exactement comme dans l'expé-

rience précédente nous avons fait agir les rayons émis par la lampe à mercure sur 500 cc. d'une solution de saccharose à 5 %. Mais la neutralité de la solution fut maintenue pendant toute la durée de l'exposition par l'addition de 3 gr. de carbonate de calcium finement pulvérisé. Nous avons pu encore mettre en évidence la formation au cours de l'expérience de glucose et de lévulose.

Conclusions générales. — Nous avons fait observer dans l'exposé qui précède, que les indications fournies par les variations du pouvoir rotatoire et du pouvoir réducteur de solutions de saccharose soumises à l'action des rayons ultra-violets, ne peuvent être utilisées pour démontrer le pouvoir hydrolysant de ces agents.

Dans les conditions expérimentales où nous nous sommes placé, le dédoublement du saccharose ne peut être prouvé que par l'isolement d'au moins un des monoses constituants ou par l'obtention de combinaisons qui les caractérisent nettement. Toutes nos expériences ont eu pour but de faire cette recherche avec toute la rigueur désirable. Les résultats qu'elles nous ont donnés; préparation de lévulosate de calcium et de la glucosazone, indique nettement la formation d'un sucre en C6, c'est à-dire l'hydrolyse du sucre de canne lorsqu'on expose les solutions aqueuses de ce corps aux radiations ultra-violettes. Berthelot et Gaudechon qui, après nous, ont étudié l'action des rayons émis par l'arc au mercure dans le vide sur les solutions sucrées firent dans cet ordre d'idées un cer-

tain nombre d'essais. Ils constatèrent que : « la photolyse du maltose donnait le même mélange gazeux que celle du glucose ; et que la photolyse du saccharose donnait les gaz du mélange de glucose et de lévulose. Nous en avons conclu écrivirent ces auteurs (1) que les rayons ultra-violets dédoublaient par hydrolyse le saccharose en glucose et lévulose, et le maltose en glucose et décomposeraient ensuite les mélanges de monoses ainsi formés. Comment opéraient Berthelot et Gaudechon ?

10 cm3 d'une solution aqueuse à 10 pour 100 de saccharose bien purgée d'air ont été placés dans un flacon plat de quartz, de 0 mm,8 d'épaisseur de parois, de forme rectangulaire (70^{mm} de haut, 50^{mm} de large, 3^{mm} d'épaisseur intérieure), renversé sur le mercure, puis exposés à 12 ^{mm} d'une lampe à mercure Westinghouse, 220 volts, en régime réduit (3 amp. 8 sous 80 volts aux bornes. La lumière était tamisée par deux lames de verre de 0^{mm}, 14 (2). La température était maintenue à 60° par des mèches arrosées d'eau. Au bout de 6 heures, il n'y avait pas encore de gaz, tandis qu'en l'absence d'écran, le dégagement est déjà notable au bout d'une demi-heure (3). 2 cm3 sont prélevés à ce moment : la solution est restée neutre, mais réduit à chaud la liqueur de Fehling ; elle ne réduit pas à froid l'azotate d'argent ammoniacal.

On continue l'irradiation sur les 8 cm3 de solution restante, 2 heures plus tard, le dégagement gazeux commence et progresse régulièrement pendant l'heure suivante. On prélève alors 5 cm3 de solution qu'on titre avec la liqueur de Fehling

(1) Ce titrage n'a de valeur que si on s'est assuré au préalable de l'ab-
(1) A. d. S. 18 novembre 1912.
(2) L'emploi de cet écran avait été signalé déjà par Victor Henri (C. R. Biologie 15 juin 1912)
(3) Une solution de saccharose à 10 % irradiée dans le vide par les rayons de la lampe à mercure de 500 volts à une température voisine de 0° donne lieu à un dégagement gazeux au bout de quelques minutes.

(1) ; la dose de sucre interverti s'élève à 0 g. 56 pour 100cm3 L'irradiation est encore prolongée 3 heures sur les derniers 3 cm3 de solution ; on recueille enfin 0 cmc. 43 de gaz, formés de 0 cmc. 41 CO et 0 cmc. 02 H2, sans trace de CO2 ni de CH4. La grande prédominance de CO tient à ce que le lévulose est plus rapidement décomposé que le glucose. La solution est encore neutre (2) ; elle n'agit pas à froid sur la liqueur de Fehling, mais réduit légèrement à froid AzO3 Ag ammoniacal

Enfin quand on fait agir des sources riches en ultra-violets extrême, l'inversion des polyoses et le dégagement gazeux sont plus rapodes, et la séparation des deux phases de la photolyse plus délicate ; les fonctions alcooliques des aldoses et des cétose s'attaquent avec dégagement croissant de gaz hydrogène ; les solutions deviennent acides et réductrices à froid des liqueurs cuivrique et argentique ; avec l'acidité apparaît le gaz carbonique ; puis le méthane, qui est un gaz de dégradation avancé, 2cm3 de solution de saccharose à 10 pour 100 donnent en 7 heures avec une lampe Westinghouse 220 volts en régime réduit (3 amp. 7 et 60 volts aux bornes) à 12 mm. de distance, 1 mc3, 68 de gaz (0,68 CO ; 0,05 CO2). Avec une lampe Heraeus 110 volts à amalgame en régime normal (1 amp. 7 et 85 volts), à 12mm, les tubes étant maintenus à 35° ; on a eu en 4 heures 0 mc3, 69 de gaz (0,55 CO ; ',35 H2 ; 0,08 CO2 ; 0,02 CH4). Avec une lampe Heraeus 110 volts à mercure en régime poussé (3 amp. 2 et 90 volts), en laissant la température monter à 80°, 90°, et l'irradiation s'exercer en grande partie sur la vapeur d'eau, on a trouvé la teneur 0,39 CO ; 0,40 H2 ; 0,14 CO2 ; 0,07 CH4.

---

sence dans la solution de produits réducteurs autre que le lévulose et le glucose.

(2) Ces auteurs n'indiquent pas le procédé qu'ils ont employé pour caractériser cette neutralité. La mesure de la concentration en ions hydrogènes libres de leur solution d'expérience eut été intéressante. On connaît en effet le rôle important de ces ions dans la réaction d'inversion du sucre de canne. (Voir à ce sujet : Nernst. Chimie générale 2e partie).

Nous noterons dans la description de ces recherches deux incorrections expérimentales, qui ont trait : la première, à ce que la température des solutions exposées est trop élevée pour qu'on ait la certitude d'avoir éliminé tous les phénomènes d'auto-inversion ; la deuxième, à l'influence possible du mercure sur la marche des réactions photochimiques.

Ces réserves étant faites, nous dirons que même en admettant qu'on puisse retrouver les résultats de Berthelot et Gaudechon en opérant sur le saccharose pur et seul, c'est-à-dire sur des solutions qui ne soient pas en contact avec le Mercure et dont la température pendant l'exposition ne dépassa point 40°, l'analyse des gaz formés ne fournit aucun argument en faveur d'une photohydrolyse. Si la production des gaz dont parlent Berthelot et Gaudechon était quantitative la question serait tout autre. Ces auteurs en reproduisant notre expérience sur l'action des rayons ultra-violets sur le lévulose, n'ont pas établi de rapport entre la quantité de gaz dégagés et le lévulose disparu. Ils ont simplement dit (1) : qu'une solution de d. fructose à 10 % exposée à 2 cm. d'une lampe à mercure de 110 volts à une température de 80° à 90° se dégrade en donnant de l'acide carbonique et des gaz combustibles contenant 83 % d'oxyde de carbone, 8 % de Méthane et 9 % d'hydrogène.

Si la décomposition du lévulose, du glucose et du saccharose en éléments gazeux était complète et quantitative,

(1) A. d. S. Premier août 1910.

si on pouvait écrire les formules de ces réactions rien ne serait plus facile alors en faisant les comptes C. H et O de voir dans le cas du saccharose inverti l'addition des éléments d'une molécule d'eau. Ceci ne pouvant être réalisé, toute interprétation des résultats d'une analyse de gaz provenant du saccharose, pour en tirer argument en faveur de l'action hydrolysante des rayons ultra-violets est illusoire.

L'examen de la formule développée du saccharose qui a été établi par Fischer (1) montre qu'il est difficile de croire que les rayons ultra-violets agissent sur la molécule de ce sucre suivant un unique processus de dédoublement suivi de la dégradation des monoses formés. Le sucre de canne est à la fois alcool octoatomique anhydride interne, éther oxyde. On conçoit facilement combien doit être complexe l'ensemble des réactions qui peuvent se produire avec un tel édifice moléculaire. Il est manifestement impossible de se faire une idée de ces réactions par la seule étude des gaz produits pendant la dégradation profonde de ce biose.

Au cours de nos expériences nous avons eu à signaler l'apparition des substances acides dans les solutions de saccharose irradiées. A l'aide des deux méthodes de la conductivité électrique et des forces électromotrices nous avons pu nous rendre compte de la marche de ces phénomènes dans des solutions de saccharose pur à 1o % expo-

(1) Ber. der d chem. XXVI 2.400.

sées à l'action des rayons ultra-violets à une température d'environ 25°.

La conductivité électrique de la solution étant au début de $11.1o^{-6}$ passe à $22.1o^{-6}$ après 2 heures d'irradiation. Elle augmente ensuite régulièrement pour atteindre un maximum auquel elle se maintient. C'est ainsi qu'au bout de 120 heures elle est de $283.1o^{-6}$ et après 220 heures, de $324.1o^{-6}$.

Ce développement rapide de la conductivité électrique puis son ralentissement qui traduisent approximativement la marche de l'acidité des solutions se retrouvent si on mesure directement la concentration en ions hydrogène. Après deux heures d'exposition l'acidité réelle est de $1o^{-5,3}$ puis elle passe à $1o^{-3,57}$ après 120 heures et finalement après 220 heures à $1o^{-3,3}$. L'arrêt du développement de l'acidité est d'ailleurs fonction de la température de l'exposition. A 40° nous l'avons observé en 72 heures. Mais quelle que soit la vitesse du phénomène son allure reste la même.

L'apparition des produits gazeux quand on irradie à 40° des solutions aqueuses de saccharose par la totalité des rayons émis par une lampe à mercure en quartz a lieu à peu près au moment où l'acidité reste constante. Cette constatation nous a fait dire avec Bierry et Victor Henri (1) : tout se passe comme si, sous l'influence des rayons ultra-violets le saccharose donnait lieu à la formation d'acides ; et seulement ces derniers produiraient des gaz.

(1) Jour. de Physiologie septembre 1911.

Au début, la quantité d'acides est très faible, mais à un certain moment la quantité d'acides formés devient assez forte pour que leur vitesse de décomposition par les rayons puisse être notable ; à ce moment il s'établit une égalité entre la vitesse de formation d'acides à partir du saccharose et la vitesse de décomposition de ces acides donnant lieu à des produits gazeux, on conçoit donc qu'à partir de ce moment, l'acidité de la solution n'augmentera plus, tandis que la production du gaz ira en croissant.

Nous devons répéter à propos du saccharose ce que nous avons dit au sujet de la complexité des réactions produites par les rayons ultra-violets sur le lévulose. Les variations du pouvoir absorbant des solutions de sucre de canne vis-à-vis de ces agents, variations qu'on observe au cours de l'irradiation, nous autorisent à penser qu'il y a une superposition de réactions pendant cette opération et non une réaction unique.

L'hydrolyse apparaît comme une réaction primaire directe des rayons ultra-violets sur les molécules de saccharose et d'eau se produisant aussi bien dans le vide qu'en présence d'oxygène et ayant lieu en solution neutre, comme en solution acide. Les monoses ainsi formés peuvent suivre leurs destinées propres vis-à-vis des rayons ultra-violets, c'est-à-dire subir une dégradation allant jusqu'à l'aldehyde formique, l'oxyde de carbone et les produits à fonctions aldehydiques ou acides.

On peut ademttre aussi la formation de composés aci-

des par oxydation directe du saccharose, sans hydrolyse préalable. Ajoutons pour rappeler ici une constation que nous avons eu l'occasion de faire, que le dégagement gazeux produit pendant la décomposition du saccharose par les rayons ultra-violets n'a pas lieu si on assure la neutralité du liquide d'expérience par la présence en son sein de carbonate de chaux.

Appendice

Les expériences que nous venons d'exposer ont trait à l'étude de l'action des rayons ultra-violets sur trois corps qui peuvent être pris comme types des trois classes des composés, alcools polyatomiques, monoses et polyoses (1) qui constituent la famille des hydrates de carbone. Au cours de nos recherches nous avons eu à examiner les réactions produites par les radiations de l'arc au mercure dans le vide sur un certain nombre de produits organiques (sucre, alcool, glucoside, phénol, acides aminés etc.). Nous nous proposons dans cet appendice de résumer succinctement les essais que nous avons effectués à ce sujet,

Action des rayons ultra-violets sur le glucose. — Les résultats de nos expériences sur le d. fructose devaient nous faire penser à étudier les transformations de solutions aqueuses de glucose dans les mêmes condi-

(1) L'action des rayons ultra-violets sur les polyses complexes a été étudiée par divers auteurs. Citons à ce propos le travail de Jean Bielecki et Wurmser sur l'amidon. Ce composé subit, sous l'influence de ces agents, réactions de dédoublement et d'oxidation avec production de dextrines, de sucres réducteurs, de pentoses, d'adéhyde formique et de corps à fonction acide. (A. d. S. 28 mai 1912).

sions expérimentales. Nous avons à cet effet purifié du glucose pur du commerce par une série de dissolutions et de cristallisations dans l'alcool éthylique étendu. On obtient ainsi un très beau produit possédant les caractères physiques indiqués par les auteurs.

Expériences. — Une solution de glucose pur dans l'eau distillée à 5 % exposée pendant 18 heures à 25° dans un cristallisoire ouvert, aux rayons de la lampe à mercure de 110 volts, devient légèrement acide, mais ne contient pas d'aldehyde formique.

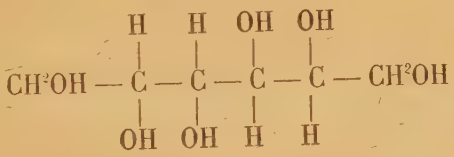
Dans une expérience dont la durée fut de 29 heures, une solution de glucose à 6 % accusa une diminution de pouvoir rotatoire de 10°. Elle était acide et ne contenait pas de méthanal. 50 cc. de glucose à 5 % sont placés dans un ballon de quartz ouvert, devant une lampe à mercure de 500 volts fonctionnant au régime de 370 volts et 4 ampères. Après six heures d'exposition pendant lesquelles la température s'est maintenue aux environs de 50°, grâce à l'emploi d'un dispositif de refroidissement, on constate une forte acidité au tournesol. La conductivité électrique de la solution est passée de 35.10^{-6} à 148.10^{-6}. Après neutralisation par le carbonate de chaux nous avons fait l'épreuve de cette solution à l'acétate de phenylhydrazine dans les conditions ordinaires. Nous avons constaté la formation en petites quantités d'une osazone, autre que la glucosazone, soluble dans l'eau chaude qu'il nous fut impossible de caractériser.

Une solution de glucose pur à 10 % est exposée aux rayons ultra-violets émis par un brûleur à mercure de 110 volts dans un ballon de quartz dans lequel le vide est fait. Par l'intermédiaire d'un tube abducteur également privé d'air, le ballon de quartz est réuni à une cloche à gaz remplie de mercure. Après 30 heures d'irradiation à 25° il n'y a aucun dégagement gazeux. Dans une expérience identique effectuée

à la température de 50° on obtient de très petites quantités d'un gaz renfermant de l'oxyde de carbone. L'acidité des solutions est nette dans les deux cas.

La série de ces quelques essais nous montre que vis-à-vis des rayons ultra-violets la molécule de glucose est beaucoup plus stable que celle du lévulose. Dans des conditions parfaites pour une expérience photochimique, c'est-à-dire, à basse température et en l'absence de tout corps autres que l'eau, le quartz et le sucre lui-même, la décomposition du glucose est infiniment moins active que celle de son isomère de la série des cétoses.

Action des rayons ultra-violets sur la mannite. — La mannite est un alcool polyatomique, l'hexanehexol $1.\frac{4.5}{2.3}.6$ dont la formule est :



C'est un composé très répandu dans le monde végétal. On l'obtient ordinairement en épuisant la manne du frêne. (*Fraxinus ornus* et *rotundifolia*). Nous avons purifié la mannite pure commerciale par dissolution dans l'alcool 95° bouillant et cristallisation par refroidissement C'est sur le produit ainsi obtenu, dont la pureté fut contrôlée, que nous avons expérimenté l'action des rayons ultra-violets.

Expériences. — Une solution de mannite à 10 % dans l'eau

distillée après 24 heures d'exposition à l'air libre et à 25° aux rayons ultra-violets de la lampe à mercure de 110 volts devient réductrice.

Si on fait traverser par un courant d'air bulle à bulle une solution de mannite au dixième placée dans un ballon de quartz et irradiée à 50° par les rayons de deux brûleurs de 110 volts montés parallèlement, on observe dans les 24 heures l'apparition de substances réductrices et acides.

Nous avons recherché dans cette solution le d. mannose, qui est l'aldehyde primaire correspondant à la d. mannite. Pour celà, nous avons additionné quelques centimètres cubes du liquide de 2 gouttes de phenylhydrazine et de 2 gouttes d'acide acétique à 50 %. Dans ces conditions, la présence du sucre cherché aurait été traduite par une précipitation à froid après agitation de mannose phénylhydrazone. N'ayant rien obtenu nous avons conclu à l'absence de mannose. Cette prise d'essai mélangée à l'acétate de phénylhydrazine fut ensuite portée 1 heure au bain-marie bouillant puis abandonnée au refroidissement lent. Nous n'avons pu obtenir que quelques cristaux d'une osazone inconnue. D'ailleurs, vu la faible quantité du produit, il nous eût été naturellement impossible de préparer un corps pur en vue d'une identification ultérieure.

Dans une expérience analogue nous avons procédé à l'irradiation après avoir ajouté à la solution de mannite, cinq gouttes d'une liqueur aqueuse saturée d'iode. Les résultats furent identiquement les mêmes que ceux ci-dessus exposés. Nous avons essayé en outre l'action photocatalysatrice du nitrate d'urane. Une solution de mannite à 2 % additionnée de 5 cc. de nitrate d'urane à 1 % fut soumise à l'action des rayons ultra-violets dans des cuves placées sous les tubes lumineux de lampes à 110 volts. Après 24 heures d'exposition à 25°, le sel d'urane étant exactement précipité par du phosphate de soude, nous avons constaté la formation de corps à fonctions acides et de substances réductrices sans pouvoir mettre en évidence la présence de mannose.

150 cc. de mannite à 5 % sont exposés 5 heures à 50° aux rayons ultra-violets d'un brûleur à 500 volts. On observe le développement d'une acidité qui se traduit par une augmentation très forte de la conductivité électrique qui passe de 15.10^{-6} à 116.10^{-6}. La solution est devenue réductrice. Elle ne donne pas de combinaisons caractérisables avec l'acétate de phénylhydrazine. Elle recolore le bisulfite de rosaniline ordinaire, elle est sans action sur le même réactif en milieu sulfurique ce qui indiquerait la présence d'aldéhydes autres que l'aldehyde formique. Ceci se vérifie d'ailleurs, par le fait que cette solution ne donne pas la réaction de Trillat et donne la réaction de Legal.

En 72 heures on obtient des résultats analogues en irradiant la même solution de mannite à l'aide d'une lampe à 110 volts. Si cette opération se fait en présence d'eau oxygénée, il semblerait que le processus de décomposition de la mannite soit changé, car on peut dans ce cas déceler le formol à l'aide de ses deux réactions caractéristiques.

Action des rayons ultra-violets sur le lactose. — Le lactose est un biose réducteur qui se rencontre presque exclusivement dans le lait des mammifères. Il est considéré comme étant un galactoside de glucose (1). Nous avons purifié le lactose en employant le procédé de Tanret. On évapore à l'ébullition une solution de sucre de lait. La cristallisation commence à 108° et cette température reste stationnaire jusqu'à ce que la masse soit devenue pâteuse. On arrête alors le chauffage et on délaie la bouillie cristalline dans de l'alcool à 80° bouillant.

(1) Fischer et J. Meyer Ber. der d. chem. 22. 1889 361
Fischer Ber. der. d. chem. 21 1888 263
Bierry et Giaja A. d. S. 27 juillet 1908.
Bierry et Albert Ranc. A. d. S. 23 mai 1910.

Les cristaux sont lavés à l'alcool chaud et desséchés sur l'acide sulfurique. Le lactose ainsi préparé ne contient que o gr. o12 % de sels minéraux.

Expérience. — Une solution de ce lactose pur à 10 % exposée pendant 36 heures (t = 25°) à l'action des rayons d'une lampe à mercure de 220 volts devient très nettement acide.

Nous avons irradié à l'aide d'un brûleur à mercure de 220 un ballon de quartz ouvert maintenu à 60°. Au début de l'opération la conductivité électrique de la solution est égal à 25.10^{-6} et sa concentration en ions hydrogène à : $10^{-4.45}$. Au bout de 24 heures, $k = 117.10^{-6}$ et la concentration en (H) est placée à $10^{-3.54}$. Sur une prise d'essai de cette liqueur d'expérience l'épreuve à l'acétate de phenylhydrazine fut faite pour essayer de constater la formation de glucose et de galactose par hydrolyse du lactose sous l'action des rayons ultra-violets. Cette épreuve ne nous ayant pas donné de résultat positif nous avons alors appliqué notre méthode des hydrazones (1) qui peut révéler l'hydrolyse du lactose, même quand la proportion de ce composé dédoublé n'atteint pas 20 % de la quantité mise en œuvre.

La solution de lactose irradiée après neutralisation par le carbonate de chaux fut concentrée dans le vide à basse température jusqu'à consistance sirupeuse. Le sirop ainsi obtenu fut additionné de 2 cc. de phenylhydrazine très pure et chauffée à 100° en tube scellé pendant 20 minutes. On introduisit après refroidissement la liqueur dans une ampoule à décanter et on l'agita avec de la benzine pour la débarrasser de la phenylhydrazine non combinée. Après séparation de la benzine on satura le liquide aqueux de sulfate de Magnésie et on l'étendit de son volume d'une solution saturée de ce sel. On traita par l'éther acétique. Ce dernier fut décanté puis évaporé dans le vide. Le dépôt obtenu fut de nouveau épuisé par

(1) Bierry et Albert Ranc C. R. Biologie. 17 novembre 1911.

l'éther acétique saturé d'eau, puis cette solution éthérée évaporée. Le résidu ayant été alors dissout dans l'eau, puis traité au bain-marie bouillant pendant une heure par l'acétate de phenylhydrazine, on ne put obtenir de cristaux de glucosazone et de galactosazone.

L'emploi de cette méthode qui permet d'affirmer avec certitude un dédoublement, quand ce dédoublement n'est que de 1o et même 8 % de lactose en expérience, nous montre que dans nos essais, au moins dans ces proportions, il n'y a pas d'hydrolyse de ce biose.

Action des rayons ultra-violets sur l'amygdaline. — L'amygdaline est un glucoside que les acides dilués et chauds, ainsi que les ferments dédoublent en : une molécule d'acide cyanhydrique, une molécule d'aldéhyde benzoïque et deux molécules de glucose. Ce résultat final est obtenu de façons différentes suivant les agents hydrolysants employés. C'est ainsi que l'émulsine végétale, dans un premier temps détache de la molécule d'amygdaline une molécule de glucose, mettant ainsi en liberté l'amygdonitrileglucoside. Ce dernier corps est à son tour, dans un second temps d'hydrolyse, décomposé en glucose, aldéhyde benzoïque et acide cyanhydrique.

Dans le dédoublement de l'amygdaline par le suc intestinal *d'Hélix pomatia* qui se fait également en deux temps, il y a d'abord mise en liberté d'acide cyanhydrique, d'aldéhyde benzoïque et d'un biose, puis ensuite

dédoublement de ce biose en deux molécules de glucose (1).

Nous avons effectué quelques expériences pour étudier l'action des rayons ultra-violets sur ce glucoside. A cet effet nous avons purifié l'amygdaline pure du commerce par une série de cristallisations troublées dans l'alcool à 80°.

Expériences. — Des solutions aqueuses à 5 0/00 de ce corps furent irradiées à l'air libre (T = 25) dans des cuves de porcelaine placées sous des lampes à mercure de 110 volts. Dès les débuts de l'opération les liqueurs d'amygdaline brunissent légèrement et se recouvrent d'une fine pellicule d'aspect cristallin soluble dans le chloroforme. On l'élimine par filtration et l'irradiation se continue normalement pendant 72 heures. On a à ce moment un liquide clair, réduisant la liqueur de Fheling et possédant une réaction acide au tournesol. Nous avons alors concentré cette liqueur sous faible pression jusqu'à consistance sirupeuse. Cette distillation fut faite dans un appareil où se trouvaient interposés entre la trompe à eau et le réfrigérant, deux flacons l'un vide, l'autre contenant une solution alcaline.

Après l'opération le liquide du premier flacon qui était constitué par le distilllat fut traité par 1 volume d'une solution aqueuse d'acétate de phénylhydrazine à 1 % pendant 20 minutes au bain-marie bouillant. Nous avons obtenu la formation d'un précipité qui, après 24 heures de repos fut filtré, lavé à l'eau glacée et desséché dans le vide sulfurique. Nous l'avons identifié à la phenyhydrazone de l'aldehyde

(1) Giaja. Etudes des ferments des hydrates de carbone et des glucosides chez les Mollusques et chez les Crustacés. (Thèse de Sciences Paris 1909)

Bierry. Recherches sur les diastases qui concourent à la digestion des hydrates de carbone. (Thèse de Sciences. Paris 1911)

benzoïque, ce qui indique la présence de ce corps parmi les produits de la décomposition de l'amygdaline par les rayons ultra-violets.

Le liquide alcalin du deuxième flacon contenait de l'acide cyanhydrique. Nous en avons eu la preuve à l'aide de la réaction du bleu de Prusse et de la précipitation en milieu légèrement nitrique par le nitrate d'argent. Le sirop résultant de la distillation dans le vide fut traité par l'acétate de phenhlhydrazine au bain-marie bouillant pendant une heure, puis abandonné au refroidissement lent. On obtient ainsi des osazones solubles dans l'eau chaude que nous n'avons pu caractériser.

Dans une autre série d'expériences faites avec la lampe à mercure de 500 volts nous avons observé en 6 heures à 50° la formation de composés acides. C'est ainsi que, pour citer un exemple, une solution d'amygdaline à 5 % exposée aux rayons ultra-violets dans le vide à une conductivité électrique qui passe de 37.10^{-6} à 542.10^{-6}. Parallèlement la concentration en ions hydrogène de cette solution qui est au début de $10^{-4.3}$ atteint dans ce laps de temps d'irradiation le chiffre de $10^{-2.91}$.

Nos recherches nous permettent de dire que l'amygdaline en solution aqueuse, exposée à l'action des rayons de l'arc au mercure à de basses températures se décompose en donnant de l'aldéhyde benzoïque, de l'acide cyanhydrique, des composés acides et des corps capables de former des osazones avec l'acétate de phenylhydrazine.

Action des rayons ultra-violets sur l'alcool méthylique, le glycocolle, la tyrosine. — Nos essais ont porté sur l'alcool méthylique chimiquement pur. Ils ont montré qu'en solution aqueuse ce composé donne facilement naissance, sous l'influence des rayons ultra-violets, à des acides et à l'aldéhyde formique. Cette réaction d'o-

xydation est considérablement activée par la présence d'eau oxygénée.

Une solution d'alcool méthylique à 10 % dont la conductivité électrique est de 6.10^{-6} et la concentration en (H) $10^{-5.46}$ exposée au rayonnement d'une lampe à 500 volts à 30° dans un ballon de quartz en présence d'air devient nettement acide en 4 heures. Après ce temps d'irradiation sa conductivité électrique est égale à 39.10^{-6} et son acidité réelle à $10^{-3.89}$.

Si on expose aux rayons ultra-violets : un mélange de 50cc. d'alcool méthylique, 10 gouttes de diméthylanine pure et 1 cc. d'eau oxygénée à 12 volumes, il se développe presque instantanément une coloration violette. La formation de cette matière colorante doit avoir pour point de départ la production de formol aux dépens de l'alcool méthylique. Ce formol pouvant se condenser avec la dimethylaniline et donner par oxydation les produits violets de la classe des dérivés du triphenylméthane.

Enfin nous dirons, pour terminer cette rapide description de quelques-unes de nos expériences sur l'action des rayons ultra-violets sur les corps organiques, que nous avons observé ; avec le glycocolle, une production d'aldéhyde formique, avec la tyrosine en solution légèrement alcaline l'apparition rapide d'une coloration noire. Nous n'insisterons pas sur ces derniers faits dont l'exposé complet nous écarterait trop des limites que nous avons voulu donner à notre travail.

Conclusions générales

La série des expériences que nous avons faites pour apporter une contribution à l'étude de l'action des rayons ultra-violets sur les sucres et leurs principaux dérivés nous a permis de formuler un certain nombre de conclusions. Elles ont été développées au cours des précédents chapitres. Pour la commodité de la lecture de notre travail nous les résumons et les classons dans l'ordre suivant.

I. Action des rayons ultra-violets sur la glycérine.

1° Lorsqu'on fait agir les rayons ultra-violets émis par la lampe au mercure en quartz sur la glycérine en solution aqueuse en présence d'air à la température de 20° à 25° on provoque une oxydation ménagée de ce corps qui aboutit à la formation de glycérose contenant de l'aldehyde glycérique. Il y a en outre production de corps à fonctions acides et de corps à fonctions aldéhydiques capables de se combiner avec la phénylhydrazine. Ces derniers composés peuvent, par condensation avec certains alcaloïdes, donner naissance à des matières colorantes exactement comme le font, dans des conditions iden-

tiques, les corps à formules analogues à celle du methylglyoxal.

2° La glycérine en solution aqueuse légèrement alcaline exposée au rayonnement de la lampe à mercure en quartz en présence d'air et à une température inférieure à 25°, donne naissance à du B acroze et à un ou plusieurs autres corps donnant des osazones avec l'acétate de phénylhydrazine.

3° L'obtention d'un glycérose contenant de l'aldéhyde glycérique par oxydation ménagée de la glycérine dans les conditions ci-dessus exposées peut être réalisée non-seulement par l'ensemble des radiations de l'arc au mercure dans le vide, mais aussi par les rayons émis par cette source dont les longueurs d'onde sont supérieures à 3121. A. et qui sont sensiblement les mêmes que ceux de la lumière solaire.

4° La formation de glycérose dans les expériences que nous avons décrites permet de rapprocher l'action des rayons ultra-violets sur la glycérine de celles des oxydants et des agents biochimiques, comme la bactérie du sorbose de Gabriel Bertrand, sur cet alcool polyatomique.

5° Lorsqu'on fait passer un courant d'air pur dans une solution de glycérine maintenue à la température de 80° en présence des rayons ultra-violets on observe la formation d'acide carbonique terme auquel aboutit l'oxydation brutale de ce corps.

6° La glycérine en solution aqueuse irradiée par le rayonnement d'une source très puissante de rayons ultra-violets (lampe à mercure de 500 volts) est très rapidement décomposée. Au cours de cette décomposition il y a formation d'aldéhyde formique, de corps à fonction acide et aldéhyde, parmi lesquels des composés possédant le groupement (CH_2-CO) et peut être l'acroléine, l'aldéhyde propylique et l'aldéhyde éthylique.

7° Une réaction de dégradation analogue s'obtient avec le rayonnement ultra-violet beaucoup plus faible du brûleur à mercure à 110 volts en irradiant des solutions de glycérine dans l'eau distillée additionnée de petites quantités d'eau oxygénée.

8° Au cours de nos expériences sur les actions combinées de l'eau oxygénée et des rayons ultra-violets sur la glycérine nous avons observé :

a que la présence de l'eau oxygénée activait l'action des rayons ultra-violets ;

b que cette activation était proportionnelle à la quantité d'eau oxygénée employée ;

c que la marche de la production des acides pendant les irradiations est parallèle à l'augmentation de l'absorption des rayons ultra-violets par les solutions exposées.

II. Action des rayons ultra-violets sur le lévulose.

1° Les solutions aqueuses de lévulose irradiées par les rayons ultra-violets à des températures variant entre 20°

et 70° se décomposent en donnant de l'aldéhyde formique.

2° Lorsqu'on soumet des solutions aqueuses de lévulose à l'action des rayons ultra-violets émis par une lampe à mercure en quartz à des températures variant entre 20° et 70°, en présence ou en l'absence d'air, la molécule de ce monose subit une dégradation profonde allant jusqu'à la formation d'aldéhyde formique et d'oxyde de carbone. C'est la première fois que, sans ferments ni agents chimiques on obtient une telle décomposition de ce sucre.

3° On trouve l'alcool méthylique parmi les produits de la décomposition du lévulose par les rayons ultra-violets.

4° Pendant l'action des rayons ultra-violets sur le lévulose, il se produit des phénomènes d'oxydation qui aboutissent à la formation d'acide carbonique et d'une série d'acides organiques dont la présence augmente sensiblement le pouvoir absorbant des liqueurs d'expérience vis-à-vis des radiations ultra-violettes.

III. Action des rayons ultra-violets sur le saccharose.

1° Les rayons ultra-violets produisent sur les solutions aqueuses de saccharose une série de réactions d'hydrolyse, d'oxydation, de décomposition allant jusqu'à la formation d'un ensemble de corps parmi lesquels on trouve:

l'aldéhyde formique, l'oxyde de carbone, des acides et des produits à fonctions aldéhydiques.

2° La réaction d'hydrolyse est une réaction primaire, directe, des rayons ultra-violets sur les molécules de saccharose et d'eau, se produisant aussi bien dans le vide qu'en présence d'oxygène et ayant lieu en solution neutre comme en solution acide.

3° Les monoses formés pendant cette réaction d'hydrolyse subissent une dégradation ultérieure aboutissant à la formation de gaz et de composés acides et aldéhydiques.

4° Une réaction d'oxydation peut se produire sur la molécule de saccharose non hydrolysée. Dans ce cas la formation d'acides est une réaction primaire qui se produit dès le début de l'action des rayons ultra-violets.

5° L'apparition des produits gazeux ne se produits pas quand les solutions de saccharose sont irradiées en présence de carbonate de chaux.

6° L'action hydrolysante des rayons ultra-violets sur le saccharose est comparable à celle des acides et de l'invertine ou sucrase sur ce biose.

IV. Actions diverses.

1° Le glucose est oxydé et décomposé par les rayons ultra-violets avec formation d'acides et de corps aldehydi-

ques. La dégradation de la molécule du glucose aboutit à l'oxyde de carbone, mais elle se produit infiniment moins vite qu'avec le lévulose.

2° La mannite sous l'influence des rayons ultra-violets donne naissance à des acides et des aldéhydes. En présence d'eau oxygénée l'irradiation produit entre autres composés du formol.

3° L'action des rayons ultra-violets sur le lactose dans les conditions que nous avons exposées aboutit à une oxydation de ce biose avec production d'acides et de corps à fonctions aldéhydiques.

4° L'amygdaline sous l'action des radiations ultra-violettes se dédouble en donnant de l'acide cyanhydrique, de l'aldéhyde benzoïque, des composés acides et aldéhydiques.

5° Il y a production d'aldéhyde formique quand on irradie avec les rayons ultra-violets des solutions aqueuses d'alcool méthylique et de glycocolle.

FIN

Table des Matières

Pages

INTRODUCTION 9

CHAPITRE I. — Appareils et dispositifs expérimentaux. Méthode d'analyse des solutions exposées à l'action des rayons ultra-violets 31

CHAPITRE II. — Oxydation et décomposition de la glycérine sous l'action des rayons ultra-violets 57

CHAPITRE III. — Action des rayons ultra-violets sur le lévulose. Formation d'aldehyde formique et d'oxyde de carbone 102

CHAPITRE IV. — Hydrolyse du saccharose sous l'action des rayons ultra-violets 149

APPENDICE 181

CONCLUSIONS GÉNÉRALES 191

N. B. — **Un sommaire détaillé se trouve placé en tête de chaque chapitre.**

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

MINÉRALOGIE : Genèse des Eaux thermo-minérales.

BOTANIQUE : Le phototactisme chez les végétaux.

VU ET APPROUVÉ :
Paris, le 21 janvier 1914
Le doyen de la Faculté des Siences
PAUL APPELL.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Paris, le 21 janvier 1914
Le Vice-recteur de l'Académie de Paris
L. LIARD.

Angoulême, Imprimerie Charentaise, 15, rue d'Arcole